

**SINTESIS SENYAWA 2-FENOLBENZOTRIAZOL DARI
BENZOTRIAZOL DENGAN FENOL MELALUI
REAKSI SUBSTITUSI NUKLEOFILIK**

SKRIPSI

Diajukan kepada

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Negeri Yogyakarta

Guna Memperoleh Gelar Sarjana

Sains Kimia



Oleh :

NAILA FAILASUFA

NIM: 07307141037

PROGRAM STUDI KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS NEGERI YOGYAKARTA

2011

HALAMAN PERSETUJUAN


Tugas Akhir Skripsi ini Telah Memenuhi Persyaratan
Dan Siap Untuk Diuji




Disetujui pada Tanggal
8 November 2011



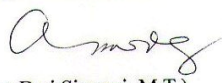
Pembimbing Utama


(Karim Theresih, SU.)
NIP. 19560824 198303 1 002

Pembimbing Pendamping


(C. Budimarwanti, M.Si.)
NIP. 19660330 199002 2 001

Koordinator Tugas Akhir Skripsi
Program Studi Kimia


(Endang Dwi Siswani, M.T.)
NIP. 19541120 198702 2 001

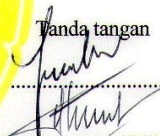
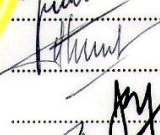
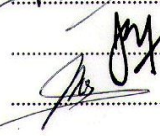
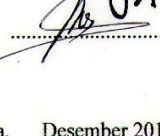
HALAMAN PENGESAHAN
SINTESIS SENYAWA 2-FENOLBENZOTRIAZOL DARI
BENZOTRIAZOL DENGAN FENOL MELALUI
REAKSI SUBSTITUSI NUKLEOFILIK

Yang dipersiapkan dan disusun oleh:

NAILA FAILASUFA
NIM: 07307141037

Telah dipertahankan di depan Tim Penguji Skripsi
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Negeri Yogyakarta
Pada tanggal 1 Desember 2011 dan dinyatakan
Telah memenuhi syarat guna memperoleh
Gelar Sarjana Sains
Bidang Kimia

Susunan Tim Penguji

	Nama Lengkap	Tanda tangan
Ketua Penguji	: Karim Theresih, SU. NIP. 19560824 198303 1 002	
Sekretaris	: C. Budimarwanti, M.Si. NIP. 19660330 199002 2 001	
Penguji Pendamping I	: Prof. Dr. Sri Atun NIP. 19651012 199001 2 001	
Penguji Pendamping II	: Sunarto, M.Si. NIP. 19610608 198812 1 001	

Yogyakarta, Desember 2011

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Negeri Yogyakarta
Dekan

Dr. Hartono
NIP. 19620329 198702 1 002

HALAMAN PERSEMBAHAN

- **ALLAH SWT** *The Power of My Life*.. Puji Syukur hanya kepadaMu atas segala ni'matMu dalam hidup ini.
- Terima kasih tanpa henti untuk mama papa yang slalu mendampingi bersama do'a, sayang dan ridhonya untuk kakak. Semua ga akan ada artinya tanpa mama papa.. You are my everything.. Love u both so much..
- Bapak Karim Theresih, SU dan Ibu C. Budimarwanti, M.Si selaku pembimbing, terima kasih atas segala bimbingan, motivasi dan masukannya, serta Ibu Dr. Sri Atun dan Bapak Sunarto, M.Si atas segala saran dan kritiknya.
- Jagoan – jagoan yang slalu ngejaga dan nyemangatin aku, aa dan adek.. Trimakasih buat kasih sayang dan segalanya. Love u guys.. Serta buat semua keluarga besar yang selalu mendo'akan.. Trimakasih semuanya..
- Beloved Fajri “ekor” Albastra.. Thank you for the last thousands amazing days dan untuk segala rasa dan asa yang selalu ada. I do, always have always will.. Dan buat tong sampah terbaik gw Dhiesty monyonk.. Meskipun lo jarang nyemangatin, tp tetep nomer satu dah..
- Genduk dhian n nenk tamie.. makasi untuk persahabatan yang ga pernah tergantikan. Muach!
- Mba yesica, Anika, Sari dan gendis, makasih untuk semua cerita, gossip, cokot jaran, dongeng sebelum tidur, omelan, narsis2an dan segala canda tawanya yang pasti akan selalu aku kangenin.. Love you all girls.
- Fronstabber family tersayang.. ka sisca, ka lia, abang.. Makasii untuk semua cemoohan, cibiran dan hinaan paling jujur.. Juga buat petualangan dan foto – fotonya :D.. thanks for all guys..
- Temen-temen seperjuangan penelitian (Ita, Leli, Mba Galuh, Mba Irna n Tri) dan buat tim “kalkon” yang udah sabar ngejawab setiap pertanyaan2 aku.. Sukses ya buat kita semua.. Aamiinn
- Temen-temen Kimia subsidi '07 untuk 4 tahun pertemanan yang luar biasa dan segala yang terjadi di dalamnya ga akan pernah aku lupain.. Thank you guys..
- Untuk semua orang yang belum disebutkan namanya yang udah ngebantu apapun.. makasiihhhh banget

HALAMAN PERNYATAAN

Yang bertanda tangan di bawah ini saya:

Nama	: Naila Failasufa
Nomor Mahasiswa	: 07307141037
Program studi	: Kimia
Fakultas	: FMIPA-UNY
Judul Penelitian	: Sintesis Senyawa 2-fenolbenzotriazol dari Benzotriazol dengan Fenol melalui Reaksi Substitusi Nukleofilik

Menyatakan bahwa penelitian ini adalah hasil pekerjaan saya sendiri, dan sepanjang pengetahuan saya tidak berisi materi yang sudah dipublikasikan atau ditulis oleh orang lain atau telah dipergunakan dan diterima sebagai persyaratan penyelesaian studi pada universitas atau institut lain, kecuali pada bagian-bagian tertentu yang telah dinyatakan dalam teks.

Yogyakarta, 1 Desember 2011

Yang Menyatakan

(Naila Failasufa)
NIM. 07307141037

KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur hanya milik ALLAH SWT, atas limpahan rahmat dan hidayah-Nya sehingga kami dapat menyelesaikan Tugas Akhir Skripsi dengan judul "SINTESIS SENYAWA 2-FENOLBENZOTRIAZOL DARI BENZOTRIAZOL DENGAN FENOL MELALUI REAKSI SUBSTITUSI NUKLEOFILIK", sebagai persyaratan untuk mendapatkan gelar Sarjana Sains bidang kimia.

Penulis menyadari bahwa dalam penyusunan tugas akhir skripsi ini tidak lepas dari bantuan banyak pihak, oleh sebab itu kami haturkan banyak terima kasih. Ucapan terima kasih kami sampaikan kepada:

1. Bapak Dr. Hartono, Dekan FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta.
2. Bapak Dr. Suyanta, Ketua Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA UNY atas saran dan masukannya.
3. Ibu Endang Dwi Siswani, M.T., Koordinator Tugas Akhir Skripsi Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA UNY, atas bimbingan dan motivasinya.
4. Bapak Karim Theresih, SU., selaku pembimbing utama, atas bimbingan dan motivasi, harapan dan ilmu yang telah diberikan dengan penuh kesabaran.
5. Ibu C. Budimarwanti, M.Si., pembimbing pendamping, atas bimbingan yang penuh kesabaran, motivasi yang membangkitkan semangat dan ilmu yang telah diberikan dengan penuh keikhlasan.
6. Ibu Prof. Dr. Sri Atun, penguji Tugas Akhir Skripsi kami, atas kritik dan saran yang diberikan.
7. Bapak Sunarto, M.Si., penguji Tugas Akhir Skripsi kami, atas kritik dan saran, serta bimbingannya.

8. Seluruh dosen dan staff karyawan FMIPA UNY, yang selalu membantu baik langsung maupun tidak langsung.
9. Mama, papa, kakak dan adik atas dukungan, dorongan, motivasi yang tiada henti diberikan dengan penuh cinta dan kasih sayang serta semua keluarga besar yang senantiasa mendoakan kami.
10. Seluruh angkatan 2007 kimia reguler, teman – teman bidang organik dan teman penelitian atas kesabarannya dalam berinteraksi.

Semoga Allah SWT memberi balasan atas segala bantuan yang diberikan.

Akhir kata, kami berharap semoga skripsi ini dapat bermanfaat sebagaimana mestinya. Dan kami berharap banyak masukan dan saran terhadap tugas akhir skripsi ini.

Yogyakarta, Desember 2011

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERSETUJUAN.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
HALAMAN PERSEMBAHAN.....	iv
HALAMAN PERNYATAAN.....	v
KATA PENGANTAR.....	vi
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL.....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiv
ABSTRAK.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
I. PENDAHULUAN	
A. Latar Belakang.....	1
B. Identifikasi Masalah.....	4
C. Pembatasan Masalah.....	5
D. Perumusan Masalah.....	5
E. Tujuan Penelitian.....	5
F. Manfaat Penelitian.....	5
II. KAJIAN PUSTAKA	
A. Deskripsi Teori.....	7
1. Benzotriazol.....	7
2. Fenol.....	9

3. Reaksi Substitusi Nukleofilik.....	12
4. Spektroskopi Inframerah (IR).....	17
5. Spektroskopi ¹ H-NMR.....	20
6. Kromatografi Lapis Tipis.....	23
B. Penelitian yang Relevan.....	28
C. Kerangka Berfikir.....	28
III. METODE PENELITIAN	
A. Subjek Penelitian.....	31
Objek Penelitian.....	31
B. Alat dan Bahan.....	31
C. Prosedur Penelitian.....	32
D. Teknik Analisa Data.....	33
IV. HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN	
A. Hasil Penelitian.....	34
1. Hasil Sintesis Senyawa 2-fenolbenzotriazol.....	34
2. Hasil Analisis Spektroskopi.....	36
B. Pembahasan.....	37
1. Reaksi Sintesis Senyawa.....	37
2. Karakterisasi Senyawa Hasil Sintesis.....	40
V. KESIMPULAN DAN SARAN	
A. Kesimpulan.....	50
B. Saran.....	50
DAFTAR PUSTAKA.....	52
LAMPIRAN.....	53

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. Struktur Benzotriazol.....	7
Gambar 2. Persamaan Reaksi Sintesis Benzotriazol.....	8
Gambar 3. Kemampuan Benzotriazol sebagai Donor Elektron dan Akseptor Elektron.....	8
Gambar 4. Isomer Benzotriazol.....	8
Gambar 5. Struktur Molekul Fenol.....	10
Gambar 6. Delokalisasi Elektron pada Fenol.....	10
Gambar 7. Persamaan Reaksi Umum SN2.....	12
Gambar 8. Mekanisme Reaksi SN2.....	13
Gambar 9. Mekanisme Reaksi SN1 Tahap Pertama.....	14
Gambar 10. Mekanisme Reaksi SN1 Tahap Kedua.....	14
Gambar 11. Reaksi Perpindahan Elektron π pada Benzotriazol.....	15
Gambar 12. Reaksi Substitusi Nukleofilik Benzotriazol oleh Fenol.....	16
Gambar 13. Mekanisme Reaksi Sintesis 2-Fenolbenzotriazol.....	30
Gambar 14. Senyawa Hasil Sintesis.....	34
Gambar 15. Kromatogram Hasil KLT	35
Gambar 16. Kromatogram Hasil KLT <i>Scanner</i>	35
Gambar 17. Spektra IR Senyawa Hasil Sintesis.....	36
Gambar 18. Spektra ^1H -NMR Senyawa Hasil Sintesis.....	37
Gambar 19. Isomer Benzotriazol.....	39
Gambar 20. Perpindahan Elektron π pada Benzotriazol.....	39
Gambar 21. Reaksi Penyerangan Fenol Terhadap Benzotriazol.....	40

Gambar 22. Spektra Spektroskopi Infra Merah Senyawa Benzotriazol.....	44
Gambar 23. Prediksi Struktur Senyawa yang Terbentuk berdasarkan Data Spektra $^1\text{H-NMR}$	46
Gambar 24. Struktur Senyawa Target.....	47
Gambar 25. Struktur Senyawa Alternatif.....	48
Gambar 26. Mekanisme Reaksi Senyawa Alternatif.....	49

DAFTAR TABEL

Tabel 1. Data Hasil Sintesis Senyawa 2-Fenolbenzotriazol.....	34
Tabel 2. Perbandingan Hasil IR Benzotriazol dengan Produk Sintesis.....	45
Tabel 3. Data Hasil Spektroskopi ^1H -NMR Senyawa Hasil Sintesis	46

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Kromatogram KLT <i>Scanner</i> Senyawa Hasil Sintesis.....	54
Lampiran 2. Spektra IR Senyawa 2-Fenolbenzotriazol.....	55
Lampiran 3. Spektra IR Senyawa Benzotriazol.....	56
Lampiran 4. Spektra ^1H -NMR Senyawa 2-Fenolbenzotriazol.....	57
Lampiran 5. Perhitungan Randemen Senyawa Hasil Sintesis.....	62
Lampiran 6. Diagram Cara Kerja Sintesis Senyawa 2-fenolbenzotriazol.....	63

**SINTESIS SENYAWA 2-FENOLBENZOTRIAZOL DARI
BENZOTRIAZOL DENGAN FENOL MELALUI REAKSI SUBSTITUSI
NUKLEOFILIK**

**Oleh:
NAILA FAILASUFA
NIM. 07307141037**

**Pembimbing Utama : Karim Theresih, SU.
Pembimbing Pendamping : C. Budimarwati, M.Si.**

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis senyawa 2-fenolbenzotriazol dari benzotriazol dengan fenol, serta menentukan karakter dan sifat fisik senyawa hasil sintesis.

Penelitian diawali dengan melarutkan benzotriazol dalam etanol 70%, kemudian mencampurkan larutan tersebut dengan fenol. Campuran direfluks dalam suhu 82⁰C selama 5 jam. Selanjutnya hasil refluks didinginkan selama 2 jam sambil diaduk. Hasil pendinginan berupa campuran dengan 2 lapisan yang selanjutnya dievaporasi, sehingga diperoleh padatan. Padatan yang diperoleh direkristalisasi dengan pelarut etanol. Senyawa hasil sintesis dikarakterisasi dengan KLT dan KLT *scanner*, serta spektroskopi IR dan ¹H-NMR.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis adalah senyawa 2-fenolbenzotriazol dan memiliki kemurnian 99,48%. Senyawa hasil sintesis berbentuk padatan berwarna oranye muda dan memiliki range titik leleh 40,5-42⁰C.

Kata Kunci : 2-FenolBenzotriazol, Benzotriazol, Fenol, Reaksi Substitusi Nukleofilik

**SYNTHESIS OF 2-PHENOLBENZOTRIAZOLE COMPOUND FROM
BENZOTRIAZOLE WITH PHENOL THROUGH REACTION OF
NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION**

**By:
NAILA FAILASUFA
NIM. 07307141037**

First Consultant : Karim Theresih, SU.
Second Consultant : C. Budimarwati, M.Si.

ABSTRACT

The aim of this research is to synthesis 2-phenolbenzotriazole compound from benzotriazole with phenol, and to determine the character, physical properties and percent yield of product.

This research was started by dissolved benzotriazole in ethanol 70%, then mixed it with phenol. Mixture was stirred at 82⁰C for 5 hours. Then the reaction mixture was cooled and stirred for 2 hours. Cooling product in a mixture of 2 layer was evaporated, so that the solid obtained. The solid was recrystallized by ethanol. The compound characterized by using TLC, TLC scanner, infrared spectroscopy and ¹H-NMR spectroscopy.

The result of research showed that compound which have synthesized is 2-phenolbenzotriazol compound and has purity 99.48%. The compound has solid form, light orange colour and melting point was 40.5⁰-42⁰C.

Keywords : 2-PhenolBenzotriazole, Benzotriazole, Phenol, Reaction of Nucleophilic Substitution

BAB I

PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Korosi (Kennet dan Chamberlain, 1991) adalah penurunan mutu logam akibat reaksi elektrokimia dengan lingkungannya. Korosi atau pengaratian merupakan fenomena kimia pada bahan–bahan logam yang pada dasarnya merupakan reaksi logam menjadi ion pada permukaan logam yang kontak langsung dengan lingkungan berair dan oksigen. Contoh yang paling umum, yaitu kerusakan logam besi dengan terbentuknya karat oksida.

Korosi merupakan proses atau reaksi elektrokimia yang bersifat alamiah dan berlangsung dengan sendirinya, oleh karena itu korosi tidak dapat dicegah atau dihentikan sama sekali. Korosi hanya bisa dikendalikan atau diperlambat lajunya sehingga memperlambat proses kerusakannya.

Dampak yang ditimbulkan korosi sungguh luar biasa. Dampak yang ditimbulkan korosi dapat berupa kerugian langsung dan kerugian tidak langsung. Kerugian langsung adalah berupa terjadinya kerusakan pada peralatan, permesinan atau stuktur bangunan. Sedangkan kerugian tidak langsung berupa terganggunya suatu aktivitas produksi akibat jaringan pemipaan air bersih atau minyak mentah akibat terakumulasinya produk korosi pada alat.

Proses korosi dapat dihambat dengan adanya inhibitor korosi. Suatu inhibitor kimia adalah suatu zat kimia yang dapat menghambat atau memperlambat suatu reaksi kimia. Secara khusus, inhibitor korosi merupakan

suatu zat kimia yang bila ditambahkan ke dalam suatu lingkungan tertentu dapat menurunkan laju penyerangan lingkungan terhadap suatu logam.

Dewasa ini sudah berpuluh bahkan mungkin ratusan jenis inhibitor organik yang digunakan. Studi mengenai mekanisme pembentukan lapisan lindung atau penghilangan konstituen agresif telah banyak dilakukan baik dengan cara-cara yang umum maupun dengan cara-cara baru dengan peralatan modern. Pada umumnya senyawa-senyawa organik yang dapat digunakan adalah senyawa-senyawa yang mampu membentuk senyawa kompleks baik kompleks yang terlarut maupun kompleks yang mengendap. Untuk itu diperlukan adanya gugus fungsi yang mengandung atom yang mampu membentuk ikatan kovalen koordinasi, misalnya atom nitrogen, belerang, pada suatu senyawa tertentu. Dilihat dari strukturnya, benzotriazol mengandung atom nitrogen yang mampu membentuk ikatan kovalen koordinasi. Hal ini memungkinkan benzotriazol digunakan sebagai inhibitor korosi logam organik.

Selain sebagai inhibitor korosi logam, benzotriazol juga mulai banyak diteliti kaitannya dengan sifat benzotriazol sebagai senyawa antibakteri. Saat ini, telah banyak dilakukan sintesis senyawa turunan benzotriazol. Usaha utama untuk mengeksplorasi kegunaan dari benzotriazol dimulai pada tahun 1987 ketika Katritzky mengeluarkan pelajaran sistematis dari sifat dan reaksi N-tersubstitusi pada senyawa heterosiklik. Sejak saat itu, benzotriazol telah terbukti sebagai senyawa sintetik pelengkap yang bernilai tinggi. Katritzky (1993) telah berhasil melakukan sintesis beberapa produk turunan

benzotriazol, diantaranya 1-bromometilbenzotriazol dan 1-iodometilbenzotriazol. Katritzky telah mempelajari desain dari reaksi sintesis baru, terutama secara praktiknya, metode – metode dengan hasil tinggi dari sintesis molekul organik yang kompleks. Pengembangan metode sintesis superior dan preparasi senyawa – senyawa berguna oleh Katritzky ini didasarkan pada penggunaan sintesis tambahan, benzotriazol (Chavon R. Wilkerson, 2003).

Chavon R. Wilkerson (2003) juga telah berhasil melakukan sintesis N-asilbenzotriazol, diantaranya senyawa 1-(1H-1,2,3-Benzotriazol-1-il)-2,2-dimetil-1-propanon dengan rendemen 98% dan 1-(1H-1,2,3-Benzotriazol-1-il)(4-florofenil)metanon dengan rendemen 98%. Dengan metode yang ia gunakan, *Wilkerson* mendapati bahwa 1-(1H-1,2,3-Benzotriazol-1-il)-2,2-dimetil-1-propanon lebih mudah diperoleh dengan mereaksikan benzotriazol dengan HCl dan trietilamina melalui prosedur yang digunakan. Begitu juga halnya dengan senyawa 1-(1H-1,2,3-Benzotriazol-1-il)(4-florofenil)metanon yang dapat diperoleh dalam hasil tinggi dengan mereaksikan 4-florobenzoil klorida dengan benzotriazol dan trietilamina diikuti dengan prosedur asam-basa. Ternyata benzotriazol dideprotonasi oleh trietilamina untuk membentuk spesies yang reaktif yang kemudian bertindak sebagai nukleofil terhadap asil halida untuk membentuk senyawa yang diharapkan. Pada penelitian tersebut, senyawa – senyawa produk dievaporasi untuk mengubah bentuk awal dari cairan dalam fasa organik menjadi padatan untuk selanjutnya dimurnikan dengan direkristalisasi.

Berdasarkan uraian diatas, akan dilakukan sintesis senyawa 2-fenolbenzotriazol dari benzotriazol dengan fenol. Reaksi antara benzotriazol dan fenol diharapkan dapat membentuk senyawa 2-fenolbenzotriazol melalui reaksi substitusi nukleofilik yang diperkirakan mempunyai aktivitas inhibisi yang lebih baik, seperti halnya senyawa 1-hidroksimetilbenzotriazol. Pemurnian senyawa hasil sintesis dapat dilakukan dengan metode rekristalisasi. Uji kemurnian dilakukan dengan KLT dan KLT Scanner. Identifikasi struktur senyawa hasil sintesis dapat dilakukan dengan spektroskopi infra merah dan $^1\text{H-NMR}$.

Hal yang perlu diperhatikan adalah lamanya waktu refluks serta hasil dari refluks yang terbentuk dalam 2 fasa, sehingga diperlukan pemisahan untuk mendapatkan padatan yang diinginkan. Senyawa ini diprediksi dapat meningkatkan kemampuan inhibisi korosi logam dari benzotriazol itu sendiri.

B. Identifikasi Masalah

Berdasarkan latar belakang masalah di atas, maka dapat diidentifikasi beberapa masalah sebagai berikut:

1. Proses sintesis senyawa 2-fenolbenzotriazol
 - a. Waktu yang diperlukan untuk proses sintesis senyawa 2-fenolbenzotriazol
 - b. Suhu yang diperlukan untuk proses sintesis senyawa 2-fenolbenzotriazol
2. Karakterisasi senyawa 2-fenolbenzotriazol yang digunakan

C. Pembatasan Masalah

Untuk menghindari perluasan masalah dalam penelitian ini, maka perlu dilakukan pembatasan masalah sebagai berikut:

1. Waktu yang diperlukan untuk sintesis senyawa 2-fenolbenzotriazol adalah 5 jam
2. Suhu untuk proses sintesis adalah 82°C
3. Karakterisasi senyawa hasil sintesis dilakukan dengan KLT dan KLT *scanner*, spektroskopi IR dan $^1\text{H-NMR}$.

D. Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang masalah di atas, maka perumusan masalah dalam penelitian ini adalah :

1. Dapatkah 2-fenolbenzotriazol disintesis dari benzotriazol dan fenol melalui reaksi substitusi nukleofilik?
2. Bagaimana karakter dan sifat fisik senyawa 2-fenolbenzotriazol?

E. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Mensintesis 2-fenolbenzotriazol dari benzotriazol dan fenol melalui reaksi substitusi nukleofilik.
2. Menentukan karakter dan sifat fisik dari senyawa 2-fenolbenzotriazol.

F. Manfaat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan dengan harapan dapat memberikan manfaat antara lain :

1. Memberikan informasi mengenai teknik sintesis senyawa 2-fenolbenzotriazol.
2. Menambah ilmu pengetahuan serta bermanfaat dalam bidang perindustrian.

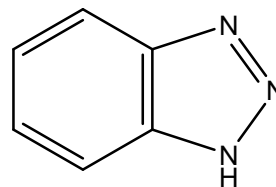
BAB II

KAJIAN PUSTAKA

A. Deskripsi Teori

1. Benzotriazol

Benzotriazol merupakan senyawa aromatik heterosiklik yang memiliki rumus molekul $C_6H_5N_3$, berwujud padat yang memiliki massa rumus 119,12 g/cm³, titik leleh 100⁰C, titik didih 360⁰C dan dapat melarut di dalam pelarut polar, seperti air, benzena, alkohol, serta kloroform. Senyawa aromatik ini biasa digunakan sebagai inhibitor korosi logam seperti logam tembaga. Benzotriazol diklasifikasikan sebagai senyawa 1,2,3-triazol, yaitu senyawa siklik dengan cincin N=N-NH. Benzotriazol memiliki struktur seperti pada Gambar 1.



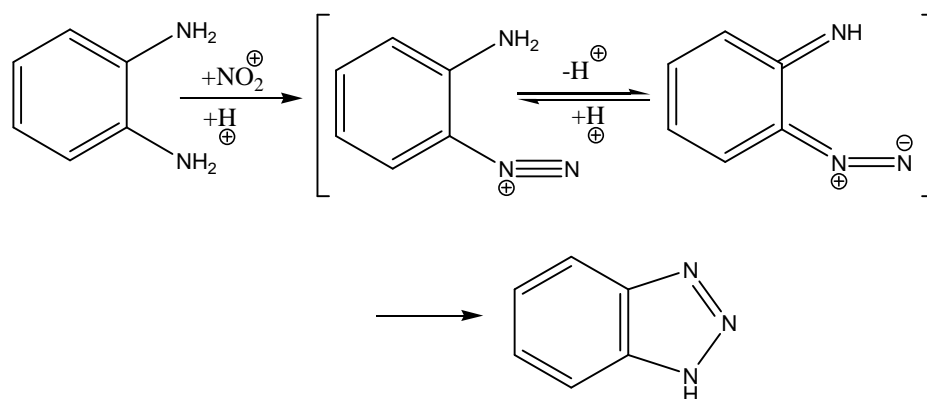
Gambar 1. Struktur Benzotriazol

Benzotriazol dapat disintesis dari reaksi o-fenildiamin, natrium nitrit dan asam asetat, melalui proses konversi diazotasi gugus amina. Persamaan reaksi sintesis benzotriazol ditunjukkan pada Gambar 2.

Benzotriazol juga dapat disintesis dari 4-amino-3-nitro benzofenon dan β -naphtol, serta p -kresol dan 2,6-ksilenol. Benzotriazol ataupun derivatnya umumnya digunakan sebagai inhibitor korosi yang dapat menghambat laju korosi pada logam. Pada konsentrasi inhibisi

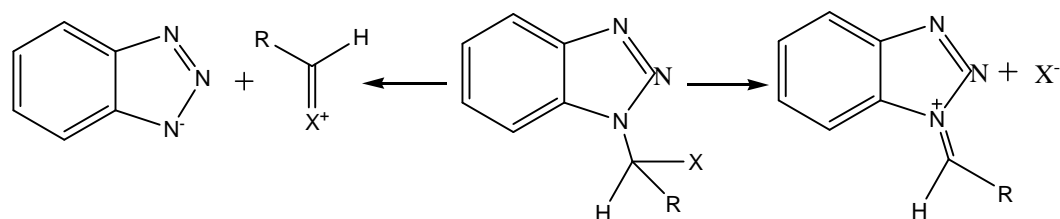
maksimum, derivat benzotriazol memiliki variasi kemampuan inhibisi.

Hal ini tergantung pada substituen yang terikat pada benzotriazol.



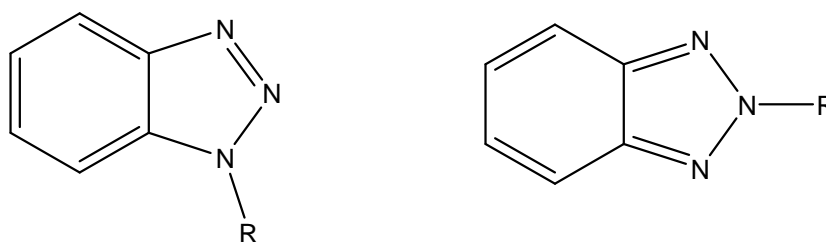
Gambar 2. Persamaan reaksi sintesis Benzotriazol

Benzotriazol merupakan senyawa yang memiliki sifat sebagai donor elektron maupun penerima elektron. Hal ini memungkinkan benzotriazol terionisasi menjadi kation maupun anion.



Gambar 3. Kemampuan benzotriazol sebagai donor elektron dan akseptor elektron

Benzotriazol tersubstitusi memiliki 2 isomer, yakni benzotriazol tersubstitusi pada N-1 dan benzotriazol tersubstitusi pada N-2.



Gambar 4. Isomer Benzotriazol

Kedua isomer ini memiliki stabilitas dan reaktivitas yang sama. Secara umum diketahui bahwa 1H tersubstitusi dominan dalam bentuk padat dan cairan. Sedangkan proporsi tautomer 2H meningkat dalam fasa gas. Bagaimanapun perbedaan energi antara keduanya sangat sedikit (Jun Wan, 2010).

Benzotriazol memiliki beberapa keuntungan jika dibandingkan dengan grup pengaktivasi yang dikenal lainnya. Kemampuannya sebagai gugus pergi dapat dibandingkan dengan siano dan sulfonil. Kemampuan baik gugus siano dan sulfonil sebagai gugus pergi hanya akan teraktivasi dalam satu dari 2 kondisi berikut :

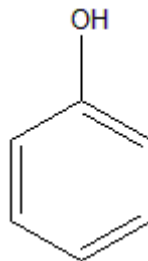
- a. Dengan substituen donor elektron yang menempel pada atom karbon yang terhibridisasi sp^3 yang sama.
- b. Dengan substituen penerima elektron ketika terikat pada atom karbon dengan hibridisasi sp^2 atau sp yang juga berikatan rangkap dengan oksigen atau nitrogen.

Karena alasan inilah kemampuan benzotriazol sebagai gugus pergi dapat dibandingkan karena benzotriazol memberikan keuntungan yang jelas selama berada dalam bentuk anion yang stabil dan non volatil dalam larutan, dibandingkan dengan halogen tidak stabil dan tosilat, serta sifat toksik dari siano (Chavon R. Wilkerson, 2003).

2. Fenol

Fenol atau asam karbolat atau benzenol adalah zat kristal tak berwarna yang memiliki bau khas. Rumus kimia fenol adalah C_6H_5OH

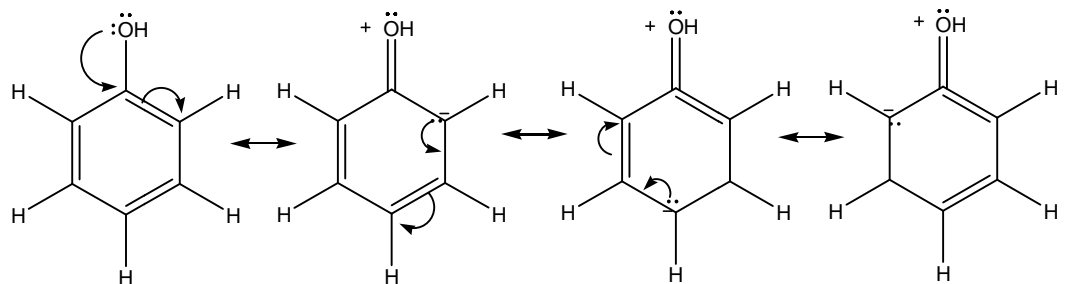
dan strukturnya memiliki gugus hidroksil (-OH) yang berikatan dengan cincin fenil, seperti terlihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Struktur molekul fenol

Fenol memiliki kelarutan terbatas dalam air, yakni 8,3 gram/100 ml. Fenol memiliki sifat yang cenderung asam, artinya ia dapat melepaskan ion H^+ dari gugus hidroksilnya. Pengeluaran ion tersebut menjadikan anion fenoksida $C_6H_5O^-$ dapat dilarutkan dalam air.

Dibandingkan dengan alkohol alifatik lainnya, fenol bersifat lebih asam. Hal ini dibuktikan dengan bereaksinya fenol dengan NaOH, di mana fenol dapat melepaskan H^+ . Pada keadaan yang sama, alkohol alifatik lainnya tidak dapat bereaksi seperti itu. Pelepasan ini diakibatkan pelengkapan orbital antara satu-satunya pasangan oksigen dan sistem aromatik, yang mendelokalisasi beban negatif melalui cincin tersebut dan menstabilkan anionnya.



Gambar 6. Delokalisasi elektron pada fenol

Fenol didapatkan melalui oksidasi sebagian pada benzena maupun asam benzoat dengan proses Raschig. Fenol juga dapat diperoleh sebagai hasil dari oksidasi batubara.

Titik didih fenol jauh lebih tinggi daripada eter atau hidrokarbon yang bobot molekulnya serupa. Hal ini disebabkan karena fenol membentuk ikatan hidrogen dengan sesamanya. Ikatan $-OH$ terpolarisasi oleh tingginya elektronegativitas atom oksigen. Polarisasi ini menempatkan muatan positif parsial pada atom hidrogen dan muatan negatif parsial pada atom oksigen. Karena ukurannya yang kecil dan muatannya yang positif parsial, atom hidrogen dapat berhubungan dengan dua atom elektronegatif seperti oksigen.

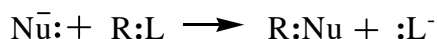
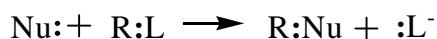
Dua atom atau lebih molekul fenol dengan demikian secara lemah terikat satu dengan lainnya melalui ikatan hidrogen. Ikatan hidrogen memiliki kekuatan, yaitu sekitar 5 – 10 kkal/mol. Akibatnya, fenol memiliki titik didih relatif tinggi, sebab kita membutuhkan energi kalor yang cukup untuk memutuskan ikatan hidrogen antar molekul dan energi kalor yang cukup untuk menguapkan setiap molekulnya.

Fenol merupakan senyawa yang kaya elektron. Gugus OH yang terikat pada cincin benzena adalah gugus pengarah posisi *orto* atau *para*. Gugus hidroksil yang terikat pada fenol merupakan kelompok gugus pengaktivasi kuat. Terikatnya gugus OH pada cincin benzena mengakibatkan cincin benzena semakin teraktivasi dan nukleofilitas cincin benzena ini pun semakin naik. Berdasarkan hal tersebut, dalam

reaksi sintesis senyawa 2-fenolbenzotriazol diperkirakan benzotriazol akan diserang oleh ikatan rangkap dari cincin benzena dari fenol. Pada sintesis senyawa 2-fenolbenzotriazol ini, benzotriazol diperkirakan akan terikat pada posisi *para*. Hal ini disebabkan oleh hambatan sterik yang lebih besar pada posisi *orto* akibat adanya gugus OH, sehingga benzotriazol akan lebih cenderung mengarah ke posisi *para* yang hambatan steriknya lebih kecil.

3. Reaksi Substitusi Nukleofilik

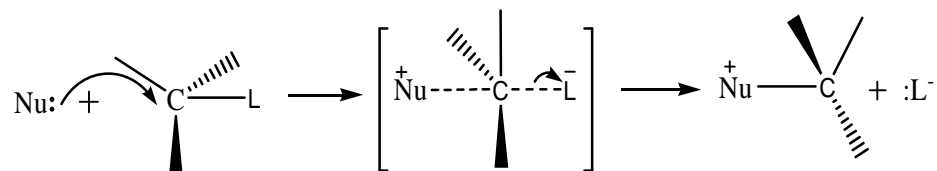
Penggantian satu atom atau gugus pergi dengan atom atau gugus fungsi yang lain dikenal sebagai substitusi. Dua jenis reaksi substitusi adalah reaksi pada karbon sp^3 (substitusi nukleofilik dengan alkil halida) atau pada karbon sp^2 (substitusi asil nukleofilik). Substitusi bimolekul melibatkan tumbukan nukleofil dengan karbon substrat yang mengandung gugus pergi. Reaksi substitusi ini disebut sebagai reaksi SN2. Persamaan reaksi umum substitusi SN2 seperti pada Gambar 7.



Gambar 7. Persamaan reaksi umum SN2

Persamaan reaksi di atas bersifat reversibel, karena gugus lepas adalah juga nukleofil. Seperti halnya nukleofil, gugus lepas juga memiliki sepasang elektron bebas yang dapat digunakan untuk

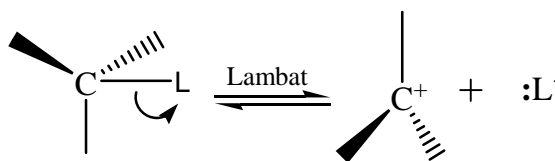
membentuk ikatan kovalen (Hart Harold:140). Mekanisme reaksi umum reaksi SN2 disajikan pada Gambar 8.



Gambar 8. Mekanisme reaksi SN2

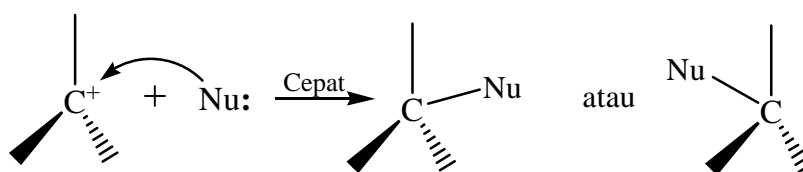
Nukleofil menyerang dari belakang ikatan C-L. Pada suatu keadaan (keadaan peralihan), nukleofil dan gugus lepas keduanya berasosiasi dengan atom karbon dimana substitusi terjadi. Pada saat gugus lepas membawa serta elektronnya, nukleofil memberikan pasangan elektron lain pada atom karbon. Reaksi ini disebut sebagai reaksi bimolekuler karena reaksi ini melibatkan dua molekul, yaitu nukleofil dan substrat (Hart Harold:140).

Substitusi unimolekul meliputi ionisasi awal substrat yang mengandung gugus pergi untuk membentuk intermediat karbokation, kemudian diikuti dengan reaksi dengan nukleofil. Reaksi ini dinamakan reaksi SN1 (Hardjono Sastrohamidjojo dan Harno Dwi Pranowo : 35). Reaksi SN1 terdiri dari 2 tahap reaksi. Tahap pertama, ikatan antara karbon dan gugus lepas putus dan substrat terurai. Elektron – elektron ikatan terlepas bersama dengan gugus lepas dan terbentuklah ion karbonium.



Gambar 9. Mekanisme reaksi SN1 tahap pertama

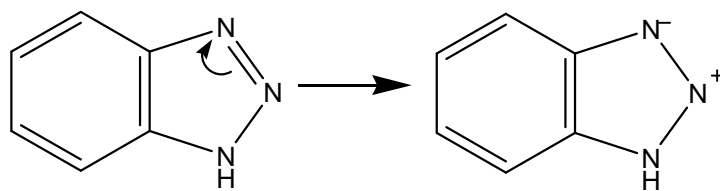
Tahap kedua, ion karbonium bergabung dengan nukleofil membentuk senyawa hasil.



Gambar 10. Mekanisme reaksi SN1 tahap kedua

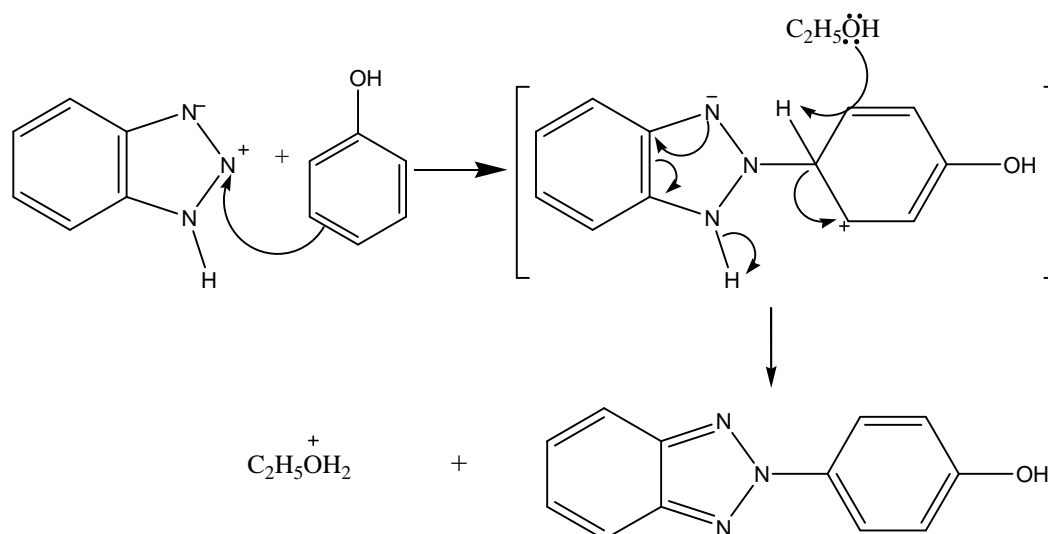
Pada umumnya proses SN1 terjadi dengan air sebagai pelarut atau kopelarut, memiliki gugus pergi yang baik dan substrat tersier atau sekunder. Reaksi SN1 yang terjadi pada pelarut yang bukan air menyebabkan ketidakefisienan dalam memisahkan ion – ion sehingga menyebabkan proses ionisasi berjalan sangat lambat. Diketahui bahwa reaksi SN1 terjadi hanya dalam media berair (Hardjono S. dan Harno D. Pranowo : 41).

Pada reaksi sintesis 2-fenolbenzotriazol, yakni reaksi antara fenol dengan benzotriazol yang bertindak sebagai nukleofil adalah fenol. Fenol dapat mensubstitusi atom nitrogen (N-2) dalam senyawa benzotriazol yang mengalami kekurangan elektron akibat perpindahan elektron π N-N sehingga menjadikan atom nitrogen pada posisi 2 bermuatan positif.



Gambar 11. Reaksi perpindahan elektron π pada benzotriazol

Atom N di posisi 2 ini akan diserang oleh ikatan rangkap dari cincin aromatik fenol dan diperkirakan benzotriazol akan terikat pada posisi *para*. Hal ini disebabkan adanya hambatan sterik yang lebih besar pada posisi *orto*. Reaksi penyerangan ikatan rangkap cincin aromatik fenol ini akan menyebabkan terbentuknya kompleks π . Atom N-3 pada benzotriazol akan penstabilan elektron dengan memberikan kelebihan elektronnya kepada cincin aromatik pada benzotriazol sehingga terjadi delokalisasi pada cincin aromatik tersebut serta pelepasan atom hidrogen dari N-1. Atom H pada atom C yang berikatan dengan N-2 akan diserang oleh elektron bebas dari atom O etanol, dan segera diikuti dengan penstabilan elektron pada cincin aromatik tersebut sehingga membentuk senyawa produk.



Gambar 12. Reaksi substitusi nukleofilik benzotriazol oleh fenol

Dalam banyak cara, dasar-dasar substitusi, eliminasi dan adisi yang terjadi pada sistem aromatik, secara umum disebut sebagai substitusi aromatik. Adisi terhadap pusat-pusat elektrofilik, substitusi karbokation, penggantian nukleofilik dan eliminasi gugus pergi, semuanya merupakan beberapa ciri reaksi substitusi aromatik. Semua reaksi substitusi yang pernah dibahas sejauh ini, terjadi pada karbon terhibridisasi sp^3 . Namun demikian, reaksi adisi terjadi pada karbon terhibridisasi sp^2 dengan adanya asam. Pendekatan yang baik untuk memahami mekanisme reaksi adisi adalah dengan mengetahui ikatan-ikatan π yang berperan sebagai basa Lewis, dengan adanya asam Lewis yang cocok akan dihasilkan intermediat kationik yang kemudian dapat bereaksi dengan nukleofil yang tepat.

Tipe proses ini ditunjukkan pada reaksi benzena dengan spesies elektrofilik (X^+). Pengikatan cincin aromatik akan membentuk ikatan C-X dan pusat sp^3 . Kation ini mengalami stabilisasi resonansi. Lepasnya

proton bersamaan dengan pembentukan kembali senyawa aromatik berlangsung sangat cepat. Kation intermediet kadang-kadang dinyatakan sebagai ion benzenonium, namun lebih umum disebut sebagai intermediet Wheland yang digambarkan sebagai kation yang terdelokalisasi. Dalam proses ini, spesies elektrofilik X^+ telah menggantikan atom hidrogen aromatik melalui proses elektrofilik. Reaksi ini dikenal sebagai substitusi aromatik, namun mula-mula melibatkan reaksi adisi yang diikuti dengan eliminasi (H^+) (Hardjono S. dan Harno D. Pranowo : 60).

4. Spektroskopi Infra Merah

Spektroskopi infra merah merupakan suatu metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada daerah panjang gelombang antara $2,5\ \mu$ dan $15\ \mu$. Daerah $0,8$ hingga $2,5\ \mu$ disebut inframerah dekat dan daerah 15 hingga $200\ \mu$ disebut inframerah jauh. Spektroskopi inframerah berkaitan dengan interaksi molekul dengan energi radiasi inframerah, bukan dengan berkas elektron berenergi tinggi.

Jika sampel senyawa organik terkena radiasi elektromagnetik, energi pada panjang gelombang tertentu diserap oleh sampel dan energi dengan panjang gelombang yang lain diteruskan. Energi cahaya yang diserap ataupun tidak tergantung kepada struktur senyawa dan pada panjang gelombang (tingkat energi) radiasi tersebut.

Bila radiasi inframerah dilewatkan melalui suatu cuplikan, maka molekul–molekulnya dapat menyerap energi dan terjadilah transisi di antara tingkat vibrasi rendah (*ground state*) ke tingkat vibrasi tereksitasi. Pengabsorsian energi pada berbagai frekuensi dapat dideteksi oleh spektrofotometer infra merah, yang memplot jumlah radiasi infra merah yang diteruskan melalui cuplikan sebagai fungsi frekuensi radiasi. Plot tersebut adalah spektrum infra merah yang memberikan informasi penting tentang gugus fungsional suatu molekul.

Transisi yang terjadi di dalam serapan infra merah berkaitan dengan perubahan–perubahan vibrasi di dalam molekul. Ikatan–ikatan yang berbeda (C-C, C=C, C-O, C=O, O-H, N-H, dsb) mempunyai frekuensi vibrasi yang berbeda dan kita dapat mendeteksi adanya ikatan–ikatan tersebut dalam molekul organik dengan mengidentifikasi frekuensi–frekuensi karakteristiknya sebagai pita serapan dalam spektrum infra merah.

Daerah radiasi spektrokopi inframerah berkisar 4000 sampai dengan 200 cm^{-1} yang secara kasar dapat terbagi menjadi beberapa daerah. Ikatan O-H dan N-H menyerap pada daerah $3300 - 3600\text{ cm}^{-1}$ dan regangan ikatan C-H terjadi dekat 3000 cm^{-1} . Daerah 2500 sampai 2000 cm^{-1} merupakan daerah tempat regangan ikatan rangkap tiga, baik nitril ($\text{R-C}\equiv\text{N}$) ataupun alkuna. Daerah dari 2000 sampai 1500 cm^{-1} mengandung serapan ikatan rangkap dua, baik yang berasal dari ikatan

C=O, C=N, atau C=C. sedangkan gugus karbonil biasanya menyerap pada daerah sekitar 1670 sampai 1780 cm^{-1} .

Ikatan pada fenol yang menimbulkan absorpsi inframerah yang karakteristik adalah ikatan O—H. Absorpsi OH dengan bentuk yang lebih lebar dan lebih kuat akan muncul pada spektrum infra merah fenol. Absorpsi ikatan OH yang lebih kuat ini disebabkan karena polaritas OH lebih besar dan ikatan hidrogen pada gugus OH juga lebih kuat (Fessenden, 1986 : 217).

Berdasarkan gugus fungsi yang terdapat pada 2-fenol benzotriazol, dapat diperkirakan puncak yang akan muncul dalam spektrum IR adalah sebagai berikut:

- a. Adanya bengkokan =CH cincin aromatik yang menyerap kuat pada daerah 1600 – 1500 cm^{-1} . Adanya cincin aromatik diperkuat dengan adanya serapan pada daerah sebelah kiri dari 3000 cm^{-1} (menunjukkan rentangan =C-H aromatik)
- b. Munculnya serapan dengan intensitas medium pada daerah 1030 cm^{-1} serta pada daerah 1230 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya ikatan C-N antara benzotriazol dengan cincin aromatik fenol.
- c. Adanya gugus alkohol (O-H) dari fenol yang menyerap pada daerah sekitar 3400-3200 cm^{-1} yang melebar. Serapan pada daerah di dekat 1400 cm^{-1} juga diperkirakan akan muncul sebagai akibat adanya ikatan C-O yang memperkuat adanya gugus OH dari fenol.

5. Spektroskopi ^1H -NMR

Selain spektroskopi infra merah, spektroskopi resonansi magnetik inti atau *Nuclear Magnetic Resonance (NMR)* juga merupakan teknik analisis yang penting untuk mengetahui struktur molekul dari suatu senyawa. Jika spektroskopi infra merah memberikan informasi mengenai gugus fungsi yang terkandung dalam suatu senyawa, maka spektroskopi ^1H -NMR akan memberikan informasi mengenai jumlah dan tipe atom H dalam suatu senyawa organik. Sehingga gabungan data dari spektroskopi infra merah dan spektroskopi NMR akan memberikan informasi yang cukup untuk mengetahui struktur molekul senyawa organik yang tidak diketahui.

Banyak inti atom berkelakuan seperti magnet bila mereka berputar. Karena inti ini bermuatan positif, inti yang berputar akan mempunyai kelakuan yang sama oleh pengaruh medan magnet. Jika tidak ada medan magnet luar, maka spin inti akan diarahkan secara random. Namun, bila medan magnet luar diberikan, maka spin inti akan mengadopsi orientasi yang spesifik. Spin inti yang searah dengan medan magnet luar mempunyai energi rendah, sedangkan spin inti yang berlawanan arah dengan arah medan magnet luar memiliki energi yang tinggi. Ketika inti yang telah terarah diberikan energi radiasi berupa frekuensi gelombang radio, maka akan terjadi penyerapan energi. Sehingga spin yang memiliki energi yang lebih rendah akan berputar membalik ke tingkat energi yang lebih tinggi. Proses membaliknya spin

inti karena adanya penyerapan energi inilah yang dikatakan sebagai inti yang mengalami resonansi.

Kegunaan yang besar dari resonansi magnetik inti adalah karena tidak setiap proton dalam molekul beresonansi pada frekuensi yang identik sama. Ini disebabkan oleh kenyataan bahwa berbagai proton dalam molekul dikelilingi elektron dan menunjukkan sedikit perbedaan lingkungan elektronik dari satu proton dengan proton lainnya. Proton-proton dilindungi oleh elektron–elektron yang mengelilinginya. Di dalam medan magnet, perputaran elektron–elektron valensi dari proton menghasilkan medan magnet yang melawan medan magnet luar. Hingga setiap proton dalam molekul dilindungi dari medan magnet luar yang mengenainya dan bahwa besarnya perlindungan ini tergantung pada kerapatan elektron yang mengelilinginya. Makin besar kerapatan electron yang mengelilingi inti, maka makin besar pula medan yang dihasilkan yang melawan medan yang digunakan. Akibat secara keseluruhan adalah inti/ proton merasakan adanya pengurangan medan yang mengenainya. Karena inti merasakan medan magnet yang dirasakan lebih kecil, maka inti kan mengalami presisi pada frekuensi yang lebih rendah. Setiap proton dalam molekul mempunyai lingkungan kimia yang sedikit berbeda dan mempunyai perlindungan elektron yang sedikit berbeda yang akan mengakibatkan dalam frekuensi resonansi yang sedikit berbeda (Hardjono Sastrohamidjojo:110).

Dalam mengukur spektrum NMR, sejumlah kecil sampel senyawa dilarutkan ke dalam sejenis pelarut lembam yang tidak memiliki inti ^1H , contohnya adalah CCl_4 , CDCl_3 , CD_3COCD_3 , atau TMS (tetrametilsilan). Grafik NMR perlu dikalibrasi dan digunakan titik referensi. Senyawa yang digunakan sebagai referensi standar baik untuk spektra ^1H ataupun ^{13}C adalah TMS $\{(\text{CH}_3)_4\text{Si}\}$ sebab pada umumnya untuk semua absorpsi normal senyawa organik menghasilkan puncak tunggal di *upfield*. Ketika TMS ditambahkan dalam sampel, maka akan menghasilkan garis absorpsi referensi standar internal ketika spektrum tersebut sedang berjalan. Adanya absorpsi oleh suatu senyawa akan ditunjukkan dengan garis absorpsi. Tempat yang terdapat garis absorpsi tersebut dinamakan dengan pergeseran kimia (*chemical shift*, δ). Pergeseran kimia tidak bergantung pada instrumen yang digunakan, tapi bergantung pada lingkungan kimia dari hidrogen.

Pada interpretasi spektrum NMR, ada empat hal yang diperhatikan. Jumlah serapan akan menunjukkan banyaknya proton ekuivalen yang terkandung dalam suatu molekul. Pergeseran kimia akan menunjukkan bagaimana lingkungan kimia proton tersebut, Integrasi serapan akan menunjukkan jumlah inti yang menyebabkan resonansi spesifik. Sedangkan pemecahan spin akibat *coupling* akan menunjukkan informasi tentang inti magnet tetangga.

Berdasarkan struktur dari 2-fenol benzotriazol, dapat diperkirakan puncak yang akan muncul dalam spektrum $^1\text{H-NMR}$ adalah sebagai berikut:

- a. Adanya cincin aromatik akan ditunjukkan oleh puncak pada δ sekitar 6,5–8 ppm, biasanya akan muncul dengan splitting doublet-doublet.
- b. Adanya atom H yang terikat pada atom C-O fenol ditunjukkan oleh puncak pada δ sekitar 4,5 ppm.
- c. Cincin aromatik dari benzotriazol diprediksikan juga akan teridentifikasi oleh munculnya puncak pada δ sekitar 6,5-8 ppm.

6. Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

Teknik Kromatografi Lapis Tipis (*Thin Layer Chromatography*) dikembangkan oleh Egon Stahl dengan menghamparkan penyerap pada lempeng gelas, sehingga merupakan lapis tipis. KLT merupakan kromatografi serapan, tetapi dapat juga merupakan kromatografi partisi karena bahan penyerap telah dilapisi air dari udara (Sudjadi, 1988 : 167)

Kromatografi terbentuk apabila terdapat satu fasa diam dan satu fasa bergerak. Fasa diam biasanya berupa padatan atau cairan sedangkan fasa gerak biasanya berupa cairan atau gas. Setiap molekul akan terjerat oleh fasa gerak dengan kekuatan yang spesifik. Masing - masing molekul yang berlainan juga mempunyai keterlarutan yang berbeda dalam fasa gerak.

Kromatografi digunakan untuk memisahkan campuran dari substansinya menjadi komponen-komponennya. Seluruh bentuk kromatografi bekerja berdasarkan prinsip yang sama.

Seluruh bentuk kromatografi memiliki fase diam (berupa padatan atau cairan yang didukung pada padatan) dan fase gerak (cairan atau gas). Fase gerak mengalir melalui fase diam dan membawa komponen-komponen dari campuran bersama-sama. Komponen-komponen yang berbeda akan bergerak pada laju yang berbeda pula.

Kromatografi lapis tipis digunakan untuk memisahkan komponen-komponen atas dasar perbedaan adsorpsi atau partisi oleh fase diam dibawah gerakan pelarut pengembang. Pada dasarnya KLT sangat mirip dengan kromatografi kertas, terutama pada cara pelaksanaannya. Perbedaan nyata terlihat pada fase diamnya atau media pemisahannya, yakni digunakan lapisan tipis adsorben sebagai pengganti kertas.

Bahan adsorben sebagai fasa diam dapat digunakan silika gel, alumina dan serbuk selulosa. Partikel selika gel mengandung gugus hidroksil pada permukaannya yang akan membentuk ikatan hidrogen dengan molekul polar air. Fase diam untuk kromatografi lapis tipis seringkali juga mengandung substansi yang dapat berfluoresensi dalam sinar ultra violet. Fase gerak merupakan pelarut atau campuran pelarut yang sesuai.

a. Penyerap – penyerap (Fasa Diam)

Penyerap – penyerap dalam KLT digunakan sebagai fasa diam. Sifat umum penyerap dalam KLT mirip dengan sifat – sifat penyerap pada kromatografi kolom. Dua sifat penting dari penyerap adalah besar partikel dan homogenitasnya, karena adhesi terhadap penyokong sangat bergantung pada dua sifat tersebut. Ukuran partikel yang digunakan berbentuk butiran halus sebab akan memberikan aliran pelarut yang lebih cepat sehingga memberikan hasil yang lebih memuaskan daripada partikel yang berukuran besar. Beberapa contoh penyerap – penyerap yang digunakan dalam KLT antara lain silika, alumina, kieselguhr, bubuk selulose, pati, dan sephadex.

Penyerap yang paling umum digunakan adalah silika gel. Silika gel diberi pengikat (binder) untuk memberikan kekuatan pada lapisan, dan menambah adhesi pada gelas penyokong. Pengikat yang sering digunakan adalah kalsium sulfat (CaSO_4) sekitar 5 – 15 %. Disamping silika gel, alumina juga sering digunakan dalam teknik KLT. Alumina untuk KLT bersifat sedikit basa (pH 9), netral (pH 7), dan ada juga yang bersifat asam (pH 4). Sama halnya dengan silika gel, CaSO_4 digunakan sebagai pengikat. Pengikat ini dapat menurunkan kebasaan alumina sampai batas tertentu.

b. Fasa Gerak

Pada proses serapan, pemilihan pelarut mengikuti aturan kromatografi kolom serapan. Sistem tak berair paling banyak digunakan dan contoh pelarut organik dalam seri pelarut mikstotrop meliputi metanol, asam asetat, etanol, aseton, etil asetat, eter, kloroform (distabilkan dengan etanol), benzena, sikloheksana, dan eter petroleum. Kelompok seri pertama (seperti air, metanol, asam asetat, etanol, aseton) digunakan untuk pemisahan senyawa hidrofil, sedangkan kelompok seri kedua (seperti etil asetat, eter, kloroform, benzena) digunakan untuk pemisahan lipofil. Sistem dua pelarut lebih disenangi daripada sistem pelarut campuran. Campuran pelarut organik dengan polaritas serendah mungkin, lebih baik digunakan karena dapat mengurangi serapan dari setiap komponen dari campuran pelarut.

c. Identifikasi dan Harga – harga R_f

Derajat retensi pada kromatografi lapis tipis biasanya dinyatakan sebagai faktor retensi, R_f :

$$R_f = \frac{\text{Jarak yang ditempuh senyawa terlarut}}{\text{Jarak yang ditempuh pelarut}}$$

Harga – harga R_f untuk senyawa – senyawa murni dapat dibandingkan dengan harga- harga standar.

Menurut Hardjono (2005), faktor–faktor yang dapat mempengaruhi gerakan noda dalam kromatografi lapis tipis yang juga mempengaruhi harga R_f antara lain:

- 1) Struktur kimia dari senyawa yang sedang dipisahkan
- 2) Sifat dari penyerap dan derajat aktivitasnya
- 3) Tebal dan kerataan dari lapisan penyerap. Ketidakrataan lapisan akan menyebabkan aliran pelarut menjadi tak rata pula dalam daerah yang kecil dari plat.
- 4) Pelarut (sebagai fasa gerak) dan derajat kemurniannya
- 5) Derajat kejenuhan dari uap dalam bejana pengembangan yang digunakan
- 6) Teknik percobaan
- 7) Jumlah cuplikan yang digunakan. Penetesan cuplikan dalam jumlah yang berlebihan memberikan tendensi penyebaran noda-noda dengan terbentuknya ekor dan efek kesetimbangan lainnya yang akan mengakibatkan kesalahan – kesalahan pada harga – harga R_f .
- 8) Suhu. Perubahan suhu dapat mempengaruhi perubahan – perubahan dalam komposisi pelarut.
- 9) Kesetimbangan. Bila atmosfer dalam bejana tidak jenuh dengan uap pelarut, bila yang digunakan adalah pelarut campuran, akan terjadi pengembangan dengan permukaan pelarut yang berbentuk cekung dan fasa bergerak lebih cepat pada bagian tepi – tepi daripada di bagian tengah.

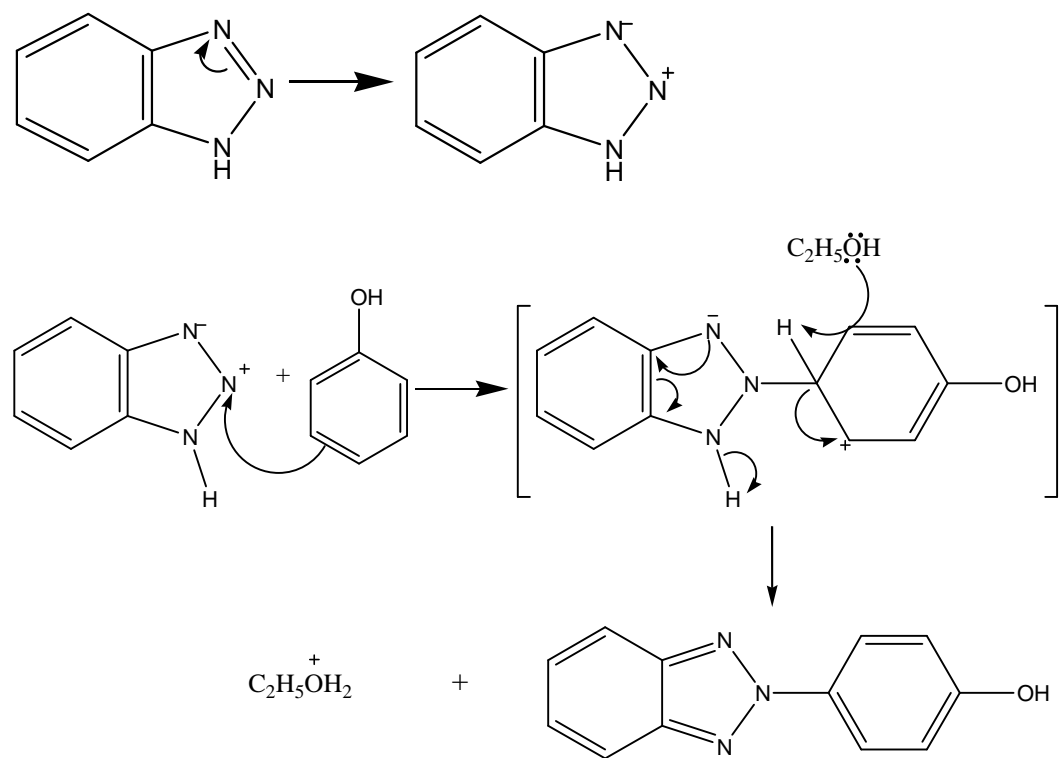
B. Penelitian yang Relevan

1. Penelitian Lazarevic, dkk (1995) yang telah melakukan sintesis derivat dari benzotriazol, yakni N-[1-(benzotriazol-1-il)metil] benzamida. N-hidroksimetilbenzamida yang direaksikan dengan benzotriazol dalam dioksan anhidra akan memberikan hasil berupa N-[1-(benzotriazol-1-il)metil] benzamida dengan randemen sebesar 90%.
2. Penelitian Chavon R. Wilkerson (2003) yang telah melakukan sintesis beberapa senyawa derivat benzotriazol, diantaranya adalah 1-(1*H*-1,2,3-Benzotriazol-1-il)(4-florofenil)metanon dari benzotriazol dengan 4-florobenzoil klorida dan penambahan trietilamina yang diikuti dengan prosedur asam-basa menghasilkan produk dengan randemen 98%.

C. Kerangka Berpikir

Senyawa benzotriazol merupakan senyawa heterosiklik dengan atom nitrogen yang mampu berikatan kovalen koordinasi. Hal ini menjadikan benzotriazol memiliki sifat inhibisi kuat terhadap korosi. Secara umum, kemampuan inhibisi benzotriazol akan semakin meningkat jika disubstitusi dengan senyawa yang dapat larut dalam air. Senyawa hasil reaksi substitusi nukleofilik antara benzotriazol dengan fenol diprediksi dapat memiliki sifat inhibisi korosi yang lebih kuat dari benzotriazol.

Senyawa 2-fenolbenzotriazol diperkirakan dapat disintesis dari fenol dan benzotriazol melalui reaksi substitusi nukleofilik. Reaksi yang terjadi akan diawali dengan perpindahan elektron pada ikatan π yang menyebabkan atom N-2 kelebihan elektron dan atom N-1 kekurangan elektron. Ikatan rangkap dari cincin aromatik fenol akan menyerang N-2 dari benzotriazol yang kekurangan elektron. Fenol merupakan nukleofil pengarah orto atau para. Akibat hambatan sterik yang lebih besar pada posisi orto, maka benzotriazol akan terikat pada posisi para. Akibat penyerangan ini maka sebuah kompleks π terbentuk. Atom N-1 akan menstabilkan elektronnya dengan memberikan elektron ke atom C pada cincin aromatik sehingga terjadi delokalisasi pada cincin aromatik benzotriazol. Atom H pada atom C yang berikatan dengan atom N-2 akan diserang oleh elektron bebas dari atom oksigen pada etanol diikuti dengan delokalisasi elektron pada cincin aromatik tersebut dan terbentuklah senyawa 2-fenolbenzotriazol. Adapun mekanisme reaksi dari senyawa 2-fenolbenzotriazol adalah seperti Gambar 13.



Gambar 13. Mekanisme reaksi sintesis 2-fenolbenzotriazol

BAB III

METODE PENELITIAN

A. Subjek Penelitian

Subjek Penelitian ini adalah senyawa 2-Fenolbenzotriazol

B. Objek Penelitian

Objek Penelitian ini adalah karakter senyawa 2-Fenolbenzotriazol

C. Alat dan Bahan

1. Alat yang digunakan meliputi :
 - a. Spektrofotometer IR
 - b. Spektrofotometer ^1H -NMR
 - c. TLC scanner
 - d. Evaporator buchii
 - e. Gelas ukur berbagai ukuran
 - f. Gelas beker
 - g. Labu ukur
 - h. Alat refluks (Labu leher tiga 200 ml, termometer, pendingin balik, pengaduk magnet, dan pemanas)
 - i. Neraca analitik
 - j. Erlenmeyer
 - k. Pipet volume
2. Bahan yang digunakan meliputi:
 - a. Kristal benzotriazol
 - b. Fenol

- c. Akuades
- d. Etanol 70%

D. Prosedur Penelitian

Adapun prosedur penelitian yang dilakukan adalah sebagai berikut:

1. Sebanyak 0,596 gram (0,005 mol) benzotriazol dimasukkan ke dalam labu alas bulat leher tiga yang volumenya 200 ml dan dilengkapi termometer, pendingin balik, pengaduk magnet, serta pemanas.
2. Etanol 70 % sebanyak 12.5 ml ditambahkan ke dalam labu leher tiga hingga benzotriazol melarut
3. Sebanyak 0,465 gram (0,005 mol) fenol ditambahkan ke dalam labu leher tiga.
4. Campuran direfluks pada suhu 82°C selama 5 jam.
5. Campuran didinginkan selama 2 jam pada suhu 2°C sambil diaduk, sehingga terbentuk 2 lapisan, yakni lapisan berupa minyak berwarna oranye muda dan lapisan cair tidak berwarna.
6. Campuran yang terbentuk dievaporasi hingga terbentuk padatan
7. Padatan yang terbentuk direkristalisasi dengan menggunakan pelarut etanol 70%.
8. Padatan hasil rekristalisasi kemudian diuji kemurniannya dengan metode KLT dan TLC scanner.
9. Padatan hasil rekristalisasi diuji titik lelehnya dengan menggunakan melting point apparatus.

10. Padatan hasil rekristalisasi selanjutnya dikarakterisasi menggunakan spektroskopi IR dan spektroskopi $^1\text{H-NMR}$.

E. Teknik Analisa Data

1. Data kuantitatif

Penghitungan randemen 2-fenolbenzotriazol

$$\text{Randemen} = \frac{\text{Berat Senyawa Hasil Sintesis}}{\text{Berat Senyawa Secara Teoritis}} \times \% \text{ kemurnian TLC Scanner}$$

2. Data kualitatif

Senyawa hasil sintesis diidentifikasi dengan menggunakan spektroskopi IR dan spektroskopi $^1\text{H-NMR}$.

BAB IV

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

A. HASIL PENELITIAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilaksanakan diperoleh data hasil sintesis sebagai berikut:

1. Hasil Sintesis Senyawa 2-fenolbenzotriazol.

Tabel 1. Data hasil sintesis senyawa 2-fenolbenzotriazol

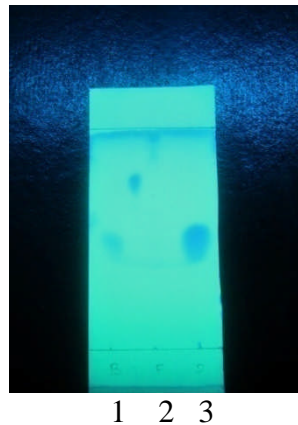
Berat :	0,13 gram
Randemen :	12,25 %
Bentuk :	Padatan
Warna :	Oranye muda
Titik leleh :	40,5 ⁰ - 42 ⁰ C

Senyawa hasil sintesis tampak seperti Gambar 14.



Gambar 14. Senyawa hasil sintesis

Produk sintesis diuji dengan KLT menggunakan eluen etil asetat dan kloroform dengan perbandingan 1 : 4 diperoleh kromatogram seperti pada Gambar 15. Plat KLT selanjutnya discan untuk memperoleh tingkat kemurniannya. Kromatogram hasil KLT *scanner* disajikan dalam Gambar 16.



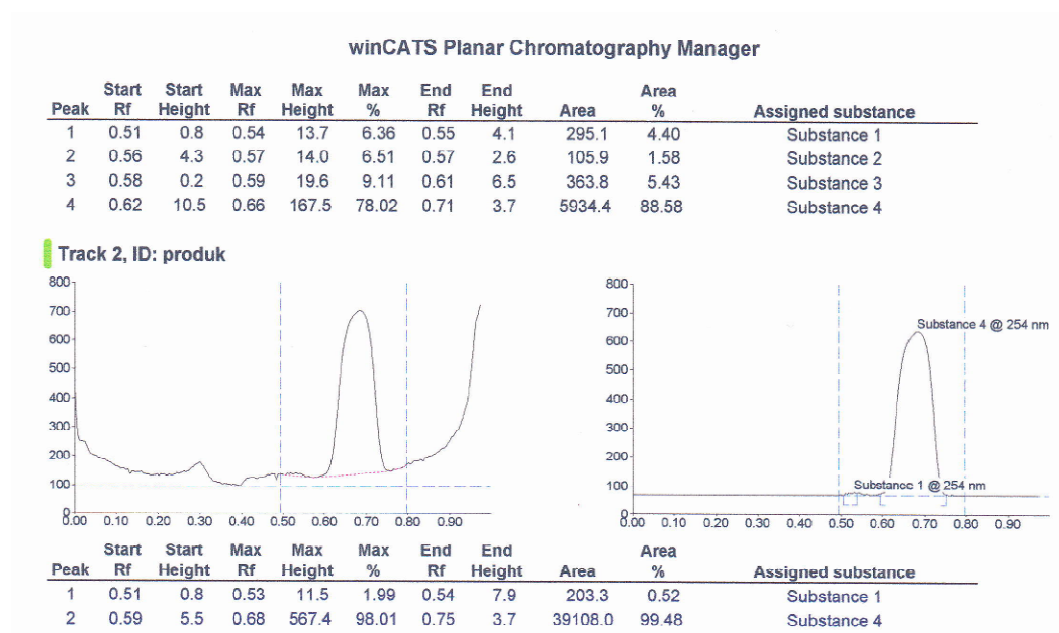
Keterangan :

1 : Benzotriazol

2 : Fenol

3 : Senyawa hasil sintesis

Gambar 15. Kromatogram hasil KLT

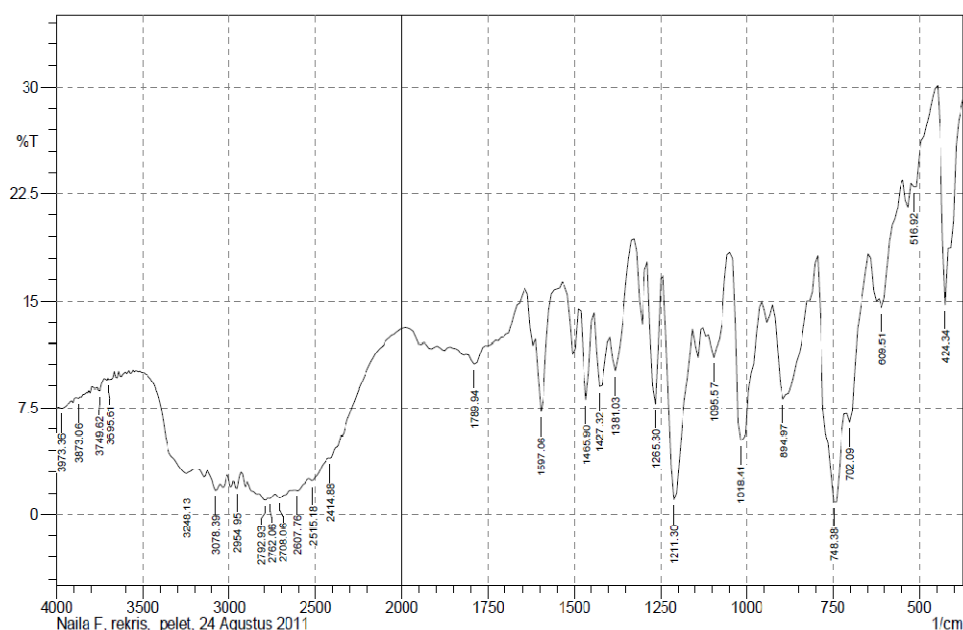


Gambar 16. Kromatogram Hasil KLT *Scanner*

2. Hasil Analisis Spektroskopi

a. Spektroskopi Infra Merah

Data spektra IR menunjukkan adanya serapan –OH pada daerah 3248 cm^{-1} , yang diperkuat dengan adanya serapan C-O alkohol pada daerah 1465 cm^{-1} . Spektra juga menunjukkan adanya serapan =C-H aromatik pada daerah 3078 cm^{-1} yang diperkuat dengan adanya serapan pada daerah 748 cm^{-1} , serta adanya serapan C=C aromatik pada daerah 1597 cm^{-1} . Serapan C-N terdeteksi pada daerah 1211 cm^{-1} .

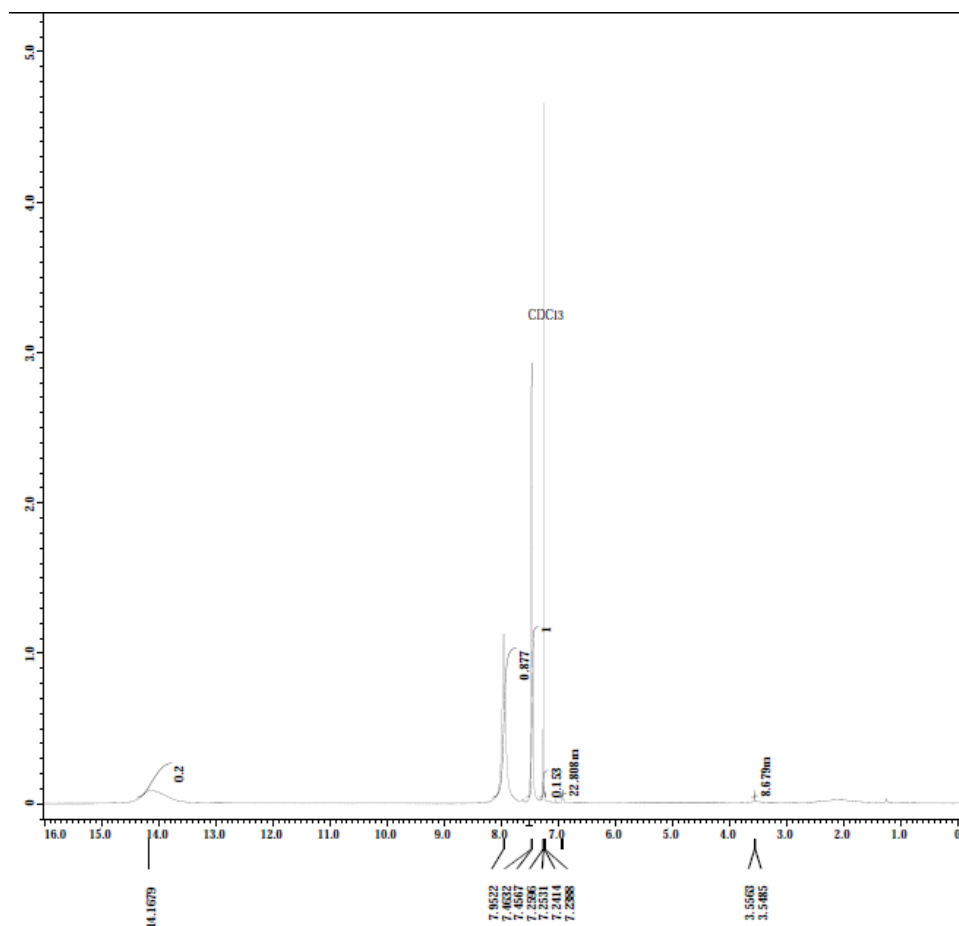


Gambar 17. Spektra IR senyawa hasil sintesis

b. Spektroskopi $^1\text{H-NMR}$

Hasil analisis spektroskopi $^1\text{H-NMR}$ menunjukkan adanya 2 kelompok puncak yang muncul pada pergeseran kimia δ 7,9 ppm dan δ 7,46 ppm dengan perbandingan jumlah proton 0,877 : 1. Puncak pada daerah ini merupakan puncak dari proton aromatik. Namun, puncak pada δ

7,9 ppm dapat diidentifikasi sebagai puncak proton OH yang mengalami ikatan hidrogen intermolekul.



Gambar 18. Spektra ^1H -NMR 500 MHz senyawa hasil sintesis

B. PEMBAHASAN

1. Reaksi Sintesis Senyawa

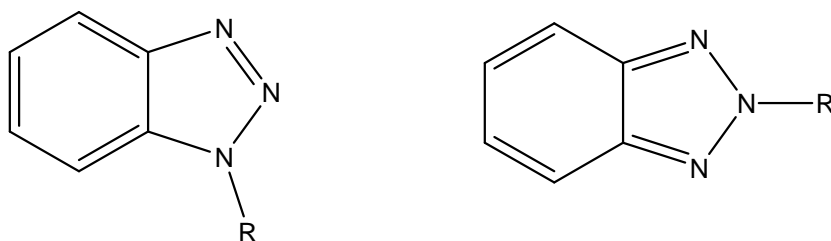
Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis senyawa 2-fenolbenzotriazol serta menentukan karakter, sifat fisik, dan randemennya. Sintesis ini menggunakan bahan dasar senyawa benzotriazol dan fenol yang dilarutkan dalam etanol 70% dengan perbandingan mol 1:1. Produk sintesis direkrystalisasi dengan menggunakan pelarut etanol untuk

selanjutnya dikarakterisasi. Senyawa hasil sintesis berbentuk padatan berwarna oranye muda dengan range titik leleh $40,5^{\circ}\text{C}$ - 42°C , dan randemen 12,25 %. Range titik leleh benzotriazol terukur 73°C - 74°C dan titik leleh fenol 43°C . Perbedaan range titik leleh antara senyawa hasil sintesis dengan benzotriazol ataupun fenol mengindikasikan terbentuknya senyawa baru.

Proses refluks dilakukan sebanyak tiga kali. Hasil refluks dilakukan dalam suhu 82°C dengan perbandingan mol 1 : 1 menghasilkan produk padatan seberat 0,13 gram. Proses refluks kedua dilakukan dalam suhu 80°C dengan perbandingan mol yang sama menghasilkan padatan seberat 0,10 gram. Sedangkan proses refluks ketiga yang dilakukan dengan pemanasan menggunakan minyak dengan harapan dapat dicapai suhu yang lebih tinggi, hanya mencapai suhu 62°C . Sehingga hasil refluks ini tidak dilanjutkan pada tahap selanjutnya, Produk yang dikarakterisasi adalah produk dari proses refluks pertama, karena pada proses refluks ini diperoleh produk yang lebih banyak dari produk refluks kedua.

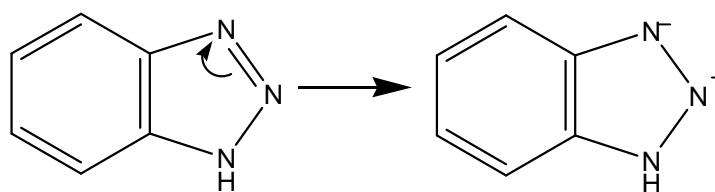
Reaksi yang terjadi dalam sintesis senyawa ini adalah reaksi substitusi nukleofilik. Reaksi ini terjadi karena adanya penggantian atom hidrogen pada benzotriazol dengan fenol yang dalam hal ini bertindak sebagai nukleofil. Benzotriazol merupakan senyawa yang memiliki sifat sebagai donor elektron maupun penerima elektron. Hal ini memungkinkan benzotriazol terionisasi menjadi kation maupun anion. Benzotriazol tersubstitusi memiliki 2 isomer, yakni benzotriazol tersubstitusi pada N-1

dan benzotriazol tersubstitusi pada N-2. Kedua isomer ini memiliki stabilitas dan reaktivitas yang sama.



Gambar 19. Isomer Benzotriazol

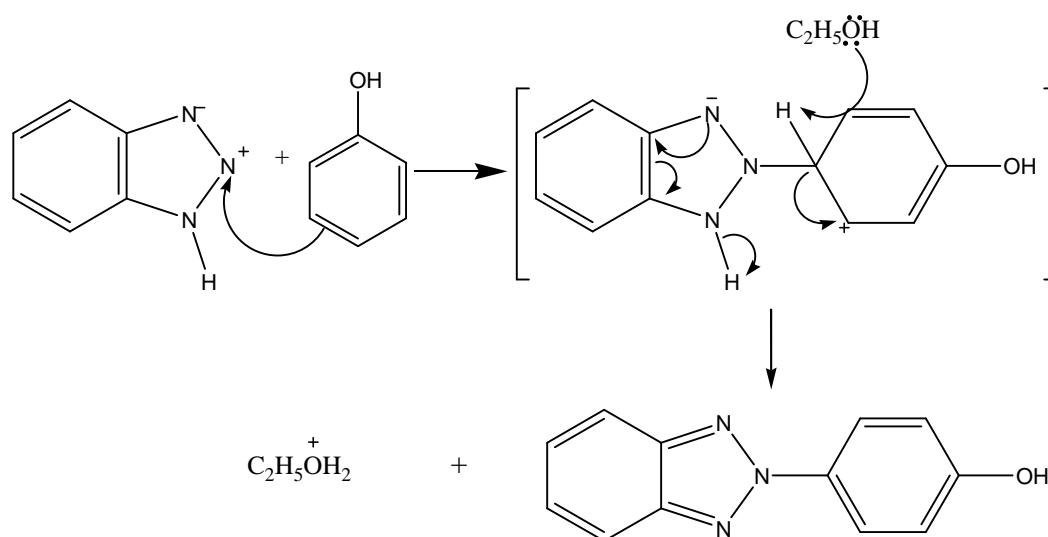
Dalam sintesis senyawa 2-fenolbenzotriazol, benzotriazol bertindak sebagai elektrofil, sedangkan fenol bertindak sebagai nukleofil. Hal ini disebabkan karena kekuatan cincin aromatik pada fenol yang mendominasi sehingga fenol bertindak sebagai nukleofil. Reaksi yang terjadi diawali dengan perpindahan elektron ikatan π pada $N=N$ yang terjadi ketika benzotriazol dilarutkan dalam pelarut. Reaksi perpindahan elektron ini menyebabkan N-2 mengalami kekurangan elektron sedangkan N-3 mengalami kelebihan elektron.



Gambar 20. Perpindahan elektron π pada benzotriazol

Kondisi N-2 yang kekurangan elektron menyebabkan ikatan rangkap dari cincin aromatik fenol akan bertindak sebagai nukleofil dan menyerang N-2. Fenol memiliki cincin benzena teraktivasi karena mengikat gugus OH yang merupakan gugus pengaktivasi yang menambah

sifat nukleofilik dari fenol sehingga fenol menyerang N-2 benzotriazol melalui ikatan rangkap pada cincin benzena. Penyerangan nukleofil ini menyebabkan terbentuknya kompleks π . Atom N-3 yang kelebihan elektron akan menstabilkan elektronnya dengan memberikan elektron pada cincin aromatik benzotriazol sehingga terjadi delokalisasi elektron dan pemutusan atom H pada N-1. Atom H pada atom C yang berikatan dengan N-2 akan terputus dari cincin aromatik dan segera diikat oleh atom oksigen dari etanol melalui elektron bebas, selanjutnya terbentuklah senyawa 2-fenolbenzotriazol.



Gambar 21. Reaksi Penyerangan fenol terhadap Benzotriazol

2. Karakterisasi Senyawa Hasil Sintesis

a. Penentuan Titik leleh

Penentuan titik leleh senyawa benzotriazol maupun senyawa produk ini dilakukan menggunakan alat melting point apparatus.

Penentuan titik leleh senyawa dilakukan selain untuk mengetahui titik leleh dari senyawa itu sendiri, juga dapat digunakan untuk memprediksi jika telah terbentuknya senyawa baru. Jika senyawa baru telah terbentuk, maka akan diperoleh titik leleh senyawa produk yang berbeda dari bahan awal.

Dari hasil penentuan titik leleh senyawa produk diperoleh range titik leleh $40,5^{\circ} - 42^{\circ}\text{C}$. Sebagai perbandingan, dilakukan juga penentuan titik leleh senyawa benzotriazol yang diperoleh hasil range titik leleh $73^{\circ} - 74^{\circ}\text{C}$. Perbedaan titik leleh yang cukup jauh ini mengindikasikan telah terbentuknya senyawa baru. Namun, jika dilihat dari struktur benzotriazol dan dibandingkan dengan prediksi struktur produk, maka seharusnya senyawa produk akan memiliki titik leleh yang lebih tinggi dari titik leleh benzotriazol. Namun, pada titik leleh senyawa produk diperoleh titik leleh yang berada dibawah titik leleh senyawa benzotriazol. Hal ini memberikan kemungkinan terbentuknya senyawa baru yang bukan merupakan senyawa target. Untuk lebih meyakinkan hal ini, maka dilakukan uji KLT dan KLT *scanner*.

b. KLT dan KLT *Scanner*

Penentuan tingkat kemurnian produk sintesis dilakukan dengan kromatografi lapis tipis (KLT) dan KLT *scanner*. Pemisahan yang baik untuk menentukan kemurnian senyawa dengan menggunakan KLT ditandai dengan bercak noda tunggal tidak berekor dengan harga R_f berkisar antara 0,2 – 0,8. Eluen yang digunakan dalam uji KLT ini

adalah campuran kloroform dan etil asetat dengan perbandingan 4 : 1. Hasil KLT menunjukkan noda tunggal tidak berekor. Dilihat dari posisinya, spot senyawa hasil sintesis berada hampir sejajar dengan benzotriazol, namun dalam kenampakan yang sedikit berbeda. Senyawa hasil muncul dengan spot yang lebih tebal jika dibandingkan dengan benzotriazol. Hal ini disebabkan oleh karena penotolan sampel senyawa produk lebih banyak dan lebih pekat dari senyawa benzotriazol, sehingga keduanya muncul dengan kenampakan yang berbeda.

Berdasarkan hasil perhitungan diperoleh nilai R_f benzotriazol sebesar 0,66 dan R_f dari senyawa hasil sintesis sebesar 0,68 dengan tingkat kemurnian 99,48% yang dapat dilihat dari % area pada data KLT *scanner*. Nilai R_f yang muncul dengan nilai berbeda ini dapat digunakan untuk mengindikasikan terbentuknya senyawa baru dengan kepolaran yang sedikit lebih rendah dari senyawa benzotriazol. Jika dilihat dari prediksi struktur senyawa produk dibandingkan dengan senyawa benzotriazol, kepolaran dari senyawa produk seharusnya lebih tinggi yang disebabkan oleh adanya gugus OH yang cenderung memberikan sifat polar. Namun dari hasil KLT diperoleh nilai R_f senyawa produk lebih tinggi dari senyawa benzotriazol yang menandakan bahwa senyawa produk sedikit lebih rendah kepolarannya dari senyawa benzotriazol. Hal ini mengindikasikan kemungkinan terbentuknya senyawa baru dengan struktur yang

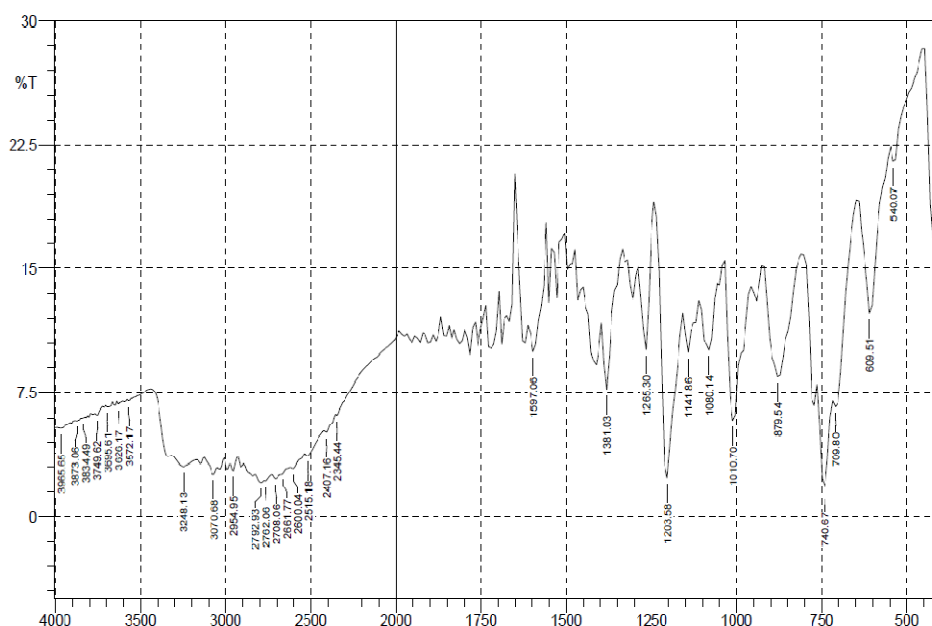
berbeda dari struktur yang telah diprediksi sebelumnya ataupun terbentuknya senyawa target dengan tingkat kepolaran lebih rendah dari senyawa benzotriazol yang diakibatkan oleh adanya cincin aromatik fenol tersubstitusi pada benzotriazol diketahui bersifat relatif nonpolar pada senyawa produk.

c. Spektroskopi Infra Merah

Produk hasil sintesis dianalisis menggunakan spektrofotometer infra merah untuk mengetahui gugus fungsi apa saja yang terdapat dalam produk, sehingga dapat memberikan informasi untuk memperkirakan struktur molekul produk sintesis. Daerah panjang gelombang yang digunakan dalam analisis menggunakan spektroskopi infra merah adalah daerah infra merah pertengahan, yaitu pada panjang gelombang $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$. Sebagai perbandingan, bahan dasar sintesis yakni benzotriazol juga dianalisis menggunakan spektrometer IR sehingga dapat dilakukan perbandingan dengan spektra IR dari produk. Spektra IR dari benzotriazol disajikan dalam Gambar 22.

Spektra IR baik dari benzotriazol maupun produk sintesis sekilas menunjukkan kemiripan antara keduanya. Perbedaan hanya terdapat pada intensitas dari serapan tersebut. Spektra IR senyawa hasil sintesis menunjukkan adanya serapan dengan intensitas kuat pada daerah 3078 cm^{-1} yang mengidentifikasikan rentangan gugus $=\text{C-H}$ aromatik. Hal ini diperkuat juga dengan adanya serapan

bengkokan keluar bidang =C-H aromatik pada daerah 748 cm^{-1} dan serapan C=C aromatik pada daerah 1597 cm^{-1} . Serapan rentangan C-N muncul dengan serapan tajam pada daerah 1211 cm^{-1} .



Gambar 22. Spektra spektroskopi infra merah senyawa benzotriazol

Perbandingan hasil IR benzotriazol dengan produk sintesis dapat dilihat pada Tabel 2.

Spektra IR senyawa hasil sintesis dan benzotriazol juga sama – sama menunjukkan adanya serapan kuat pada daerah 3248 cm^{-1} . Namun, pada senyawa hasil sintesis diperkirakan serapan pada daerah tersebut merupakan serapan dari gugus hidroksil. Gugus NH sekunder dengan gugus OH fenol memiliki serapan di daerah yang sama, yakni pada daerah $3200 - 3400\text{ cm}^{-1}$. Hal yang membedakan adalah pada serapan di daerah 1465 cm^{-1} yang mengidentifikasikan adanya ikatan

C-O alkohol. Pada spektra IR benzotriazol tidak terdapat serapan pada daerah tersebut.

Tabel 2. Perbandingan hasil IR benzotriazol dengan produk sintesis

No	Gugus Karakteristik	Daerah Serapan	
		Benzotriazol	Produk Sintesis
1	=C-H aromatik	3070 cm^{-1}	3078 cm^{-1}
2	C=C aromatik	1597 cm^{-1}	1597 cm^{-1}
3	NH aromatik	3248 cm^{-1}	-
4	C-N	1203 cm^{-1}	1211 cm^{-1}
5	-O-H	-	3248 cm^{-1}
6	-C-O alkohol	-	1465 cm^{-1}

Hasil spektra IR dari kedua senyawa ini memberikan kemungkinan bahwa sintesis berhasil namun tidak muncul serapan OH karena terjadi saling tumpang tindih dengan serapan NH. Untuk meyakinkan berhasil atau tidaknya sintesis ini, maka dilakukan analisis menggunakan spektrometer $^1\text{H-NMR}$.

d. Spektroskopi $^1\text{H-NMR}$

Karakterisasi senyawa hasil sintesis selanjutnya adalah menggunakan spektroskopi $^1\text{H-NMR}$. Spektroskopi $^1\text{H-NMR}$ ini digunakan untuk memberikan informasi jenis proton yang terdapat dalam senyawa hasil sintesis dan lingkungannya. Spektroskopi $^1\text{H-NMR}$ ini didasarkan pada penyerapan gelombang radio oleh inti-inti

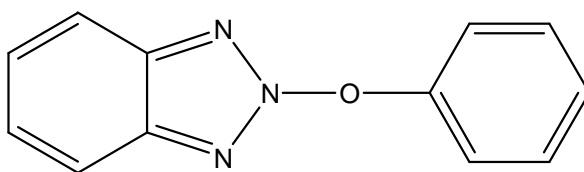
tertentu dalam molekul organik ketika molekul berada dalam medan magnet yang kuat.

Puncak sinyal yang muncul dalam spektra terdiri dari 2 kelompok puncak sinyal, yakni pada δ 7,9 ppm dan δ 7,46 ppm dengan perbandingan jumlah proton 0,877 : 1. Keduanya merupakan puncak sinyal yang mengindikasikan adanya proton dari cincin aromatik. Dari perbandingan jumlah proton yang diperoleh, diperkirakan jumlah proton pada puncak sinyal δ 7,9 ppm adalah sebanyak 4 proton dan jumlah proton pada puncak sinyal δ 7,46 sebanyak 5 proton. Data spektra $^1\text{H-NMR}$ tidak mengindikasikan terbentuknya senyawa target. Hasil analisis $^1\text{H-NMR}$ dari senyawa hasil sintesis disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Data hasil spektroskopi $^1\text{H-NMR}$ senyawa hasil sintesis

NO	Δ (ppm) ; splitting	Jumlah Proton	Perkiraan Proton
1	7.46 ; doublet	5 proton	=CH aromatik
2	7.9 ; singlet	4 proton	=CH aromatik

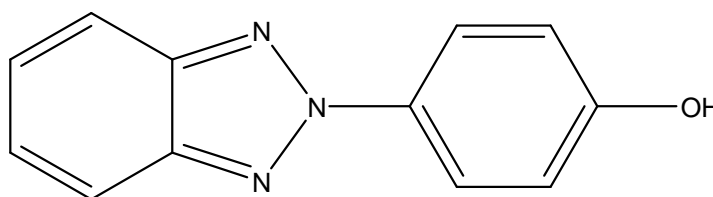
Jika dilihat dari data spektra $^1\text{H-NMR}$, struktur senyawa yang mungkin terbentuk adalah seperti gambar 23.



Gambar 23. Prediksi Struktur Senyawa yang Terbentuk berdasarkan Data Spektra $^1\text{H-NMR}$

Berdasarkan data spektra IR yang diperoleh, tidak mendukung terbentuknya struktur senyawa di atas. Serapan pada daerah 1465 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya ikatan C-O fenol seharusnya tidak terjadi. Karena ikatan C-O yang terdapat pada struktur senyawa di atas adalah ikatan C-O eter yang serapan IRnya biasa muncul pada daerah $1050 - 1300\text{ cm}^{-1}$.

Berdasarkan seluruh data yang diperoleh dari hasil karakterisasi senyawa produk, maka dapat disimpulkan 2 kemungkinan struktur senyawa produk yang terbentuk. Kemungkinan struktur pertama yang terbentuk adalah senyawa 2-fenolbenzotriazol yang merupakan senyawa target dengan struktur seperti gambar 24.

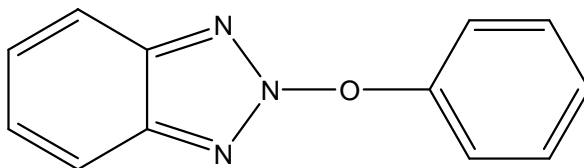


Gambar 24. Struktur Senyawa Target

Struktur senyawa ini terbentuk dengan reaksi substitusi N-2 benzotriazol oleh cincin aromatik fenol pada posisi *para*. Terbentuknya senyawa dengan struktur ini diperkuat dari spektra IR yang menunjukkan adanya serapan C-O fenol yang muncul pada daerah 1465 cm^{-1} . Kelemahan dari hasil identifikasi dengan struktur ini adalah tidak mendukungnya spektra $^1\text{H-NMR}$ yang hanya menunjukkan adanya 2 puncak sinyal pada daerah proton cincin aromatik dengan perbandingan jumlah proton $0,877 : 1$. Seharusnya

data $^1\text{H-NMR}$ yang diperoleh terapat dua puncak proton aromatik kopling *orto* dari cincin fenol.

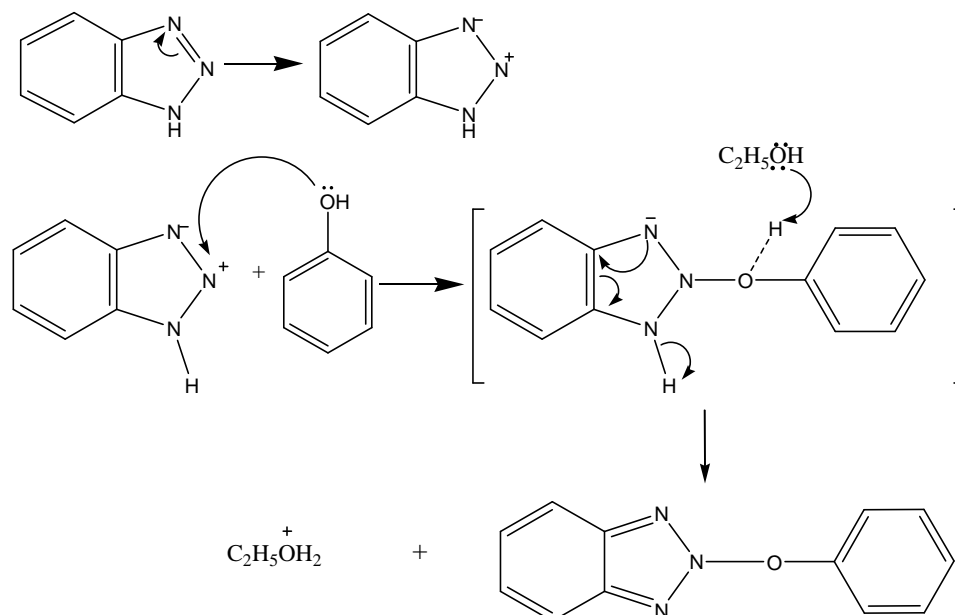
Kemungkinan lain dari struktur senyawa produk reaksi adalah seperti pada gambar 25.



Gambar 25. Struktur Senyawa Alternatif.

Terbentuknya senyawa dengan struktur ini diperkuat dengan spektra $^1\text{H-NMR}$ yang menunjukkan puncak pada δ 7,9 ppm dan δ 7,46 ppm dengan perbandingan jumlah proton 0,877 : 1. Perbandingan jumlah proton ini sesuai dengan jumlah proton pada struktur senyawa di atas. Senyawa dengan struktur ini dapat terbentuk melalui reaksi substitusi N-2 benzotriazol oleh pasangan elektron bebas atom oksigen dari fenol dengan mekanisme reaksi seperti pada gambar 26.

Kelemahan dari kemungkinan struktur ini adalah tidak munculnya serapan C-O eter yang seharusnya muncul pada daerah $1050 - 1300\text{ cm}^{-1}$.



Gambar 26. Mekanisme Reaksi Senyawa Alternatif

Randemen yang diperoleh dari hasil sintesis ini hanya sebesar 12,25%. Rendahnya randemen ini disebabkan oleh sifat fenol yang sangat hidroskopis mengakibatkan bereaksinya fenol dengan udara sebelum bereaksi dengan benzotriazol, sehingga fenol yang bereaksi dengan benzotriazol sangat sedikit. Hal lain yang menyebabkan sedikitnya randemen yang diperoleh adalah kemurnian benzotriazol hanya 88 % yang dapat dilihat dari hasil KLT *scanner*, sehingga mengakibatkan benzotriazol yang dapat bereaksi dengan fenol tidak 100%.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

A. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dan karakterisasi senyawa produk, dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Senyawa 2-fenolbenzotriazol dapat disintesis dari benzotriazol dengan fenol melalui reaksi substitusi nukleofilik.
2. Karakterisasi senyawa hasil sintesis menggunakan spektroskopi IR dan ^1H -NMR menunjukkan bahwa struktur dari senyawa hasil sintesis belum dapat dipastikan. Diduga terdapat dua kemungkinan struktur senyawa yang terbentuk, yakni atom oksigen dari fenol yang tersubstitusi pada atom N-2 benzotriazol atau cincin aromatik fenol yang tersubstitusi pada atom N-2 benzotriazol.
3. Randemen senyawa hasil reaksi substitusi nukleofilik antara benzotriazol dengan fenol adalah 12,25 % dengan sifat fisik berbentuk kristal berwarna oranye muda, titik leleh $40,5^{\circ} - 42^{\circ}\text{C}$.

B. SARAN

1. Mengingat banyaknya manfaat dari senyawa 2-fenolbenzotriazol, sehingga perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengetahui kemampuannya sebagai inhibitor korosi logam.

2. Sintesis senyawa 2-fenolbenzotriazol ini perlu dioptimalisasi dengan menggunakan gas nitrogen untuk mencegah adanya gas oksigen yang mengoksidasi bahan awal selama proses refluks.

DAFTAR PUSTAKA

- Hardjono Sastrohamidjojo.(2005). *Kromatografi*. Yogyakarta:Liberty
- Hardjono Sastrohamidjojo dan Harno Dwi Pranowo. (2009). *Sintesis Senyawa Organik*.Jakarta:Erlangga
- Hardjono Sastrohamidjojo.(2001). *Spektroskopi*. Yogyakarta:Liberty
- Hardjono Sastrohamidjojo.(1992).*Spektroskopi Infra Merah*.Yogyakarta:Liberty
- Hart, Harold; Craine, Leslie E.; dan Hart, David J. (2003). *KIMIA ORGANIK, Suatu Kuliah Singkat, Edisi Kesebelas* (diterjemahkan oleh Suminar Setiati Achmadi, Ph.D). Jakarta:Erlangga
- Hegazy, H.S.; Ashour, E.A.; and Ateya, B.G. (2001). Effect of benzotriazole on the corrosion of alpha brass in sulfide polluted salt water. *Journal of Applied Electrochemistry*. **31**. 1261 – 1265.
- Hieronimus Indah Prasetyo.(2009).*Fenol*.Bandung:Institut Teknologi Bnadung
- <http://chem-is-try.org>
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Benzotriazole>
- Katritzky, Alan R.; Nichols, Daniel A.; and Voronkov, Michael V. (2000). *Synthesis and reactions of α -benzotriazolylenamines : stable analogs of α -Chloroenamines*. *ARKIVOC*. **V**. 667 – 683.
- Katritzky, Alan R.; Wu Jing;Wrobel, Leszek; Rachwal, Stanislaw; and Steel, Peter J., (1993). *Novel Conversions of Benzotriazol-1-ylmethil Derivatives*. *Acta Chem. Scand*. 47: 167-175.
- Kemp, William.(1979).*Organic Spectroscopy*.Surrey:The Gresham Press
- Lazarevic, Marija D.; Csanádi, János; and Klisrova, Ljiljana. (1995). Synthesis of New Benzotriazole Derivates. *Bulletin of the Chemists and Technologist of Macedonia*. **14** (1). 19 – 22.
- R.J., Fessenden & J.S., Fessenden. (1999). *Kimia Organik*. Jilid 2. Edisi ke 3. Jakarta : Erlangga.

- Selvi, S. Tamil; Raman, V.; and Rajendran, N. (2003). Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivates in acidic medium. *Journal of Applied Electrochemistry*. **33**. 1175 – 1182.
- Sykes, Peter. (1989). *Penuntun Mekanisme Reaksi Kimia Organik, Edisi Keenam*. Jakarta : PT.Gramedia
- Tammim, Makin. (2009). Sintesis Senyawa 4-(2'5'-dimetoksi fenil)-3-buten-2-on dan Uji Potensinya Sebagai Tabir Surya. *Skripsi*. Yogyakarta : FMIPA UNY.
- Tri Aris S, dkk.(2009).*Bahan Konstruksi Alat Proses dan Korosi*.Malang:Institut Teknologi Nasional
- Wan, Jun; LV, Peng-Cheng; Tian, Na-na; Zhu, Hai-Liang. (2010). Facile Synthesis of Novel Benzotriazol Derivatives and Their Antibacterial Activities. 122. 597-606.
- Wilkerson, Chavon R. (2003). Benzotriazole-Mediated Synthesis of N-Acylbenzotriazoles and 2H-Azirines. *Thesis*. Florida: University of Florida.

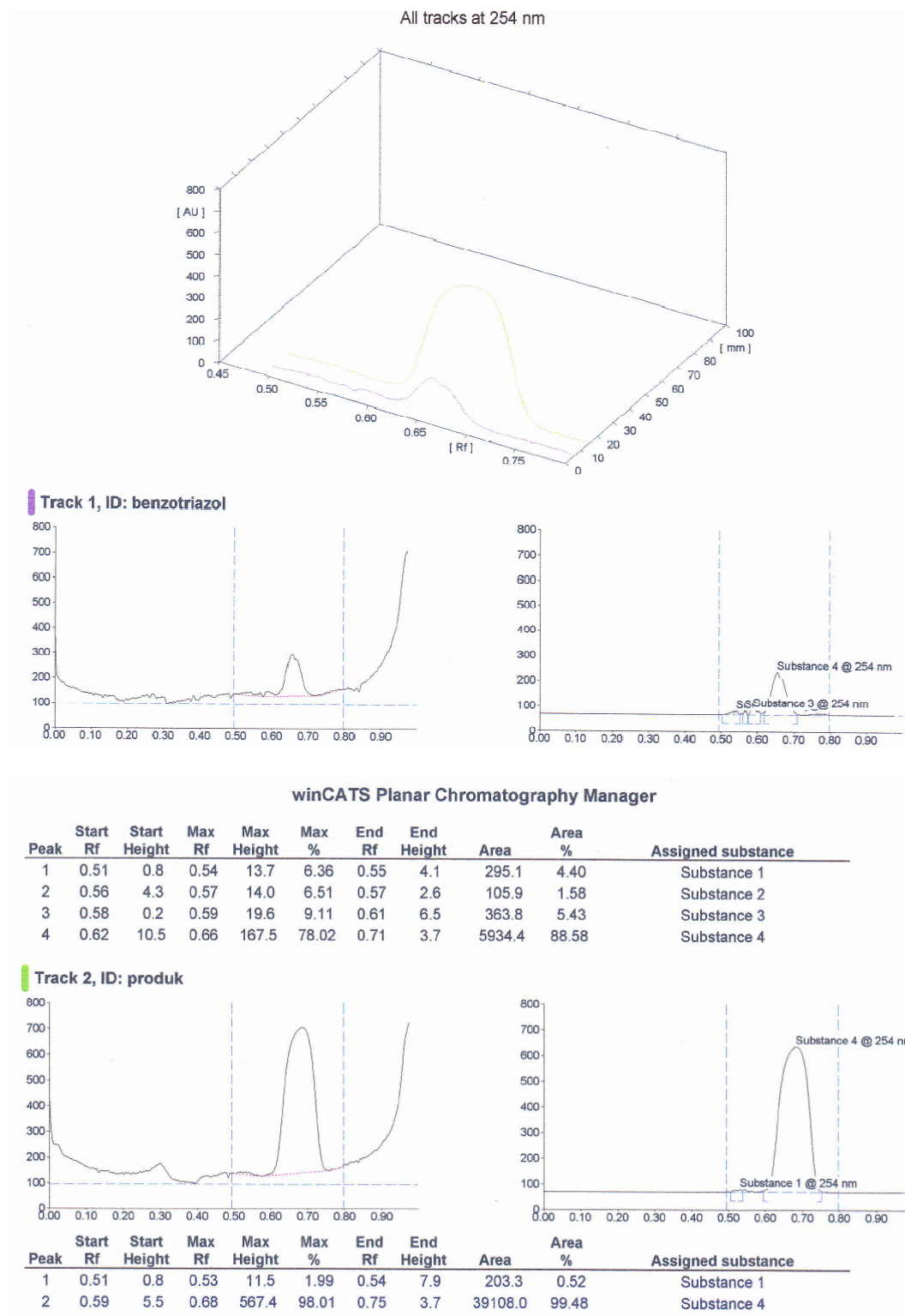
DAFTAR PUSTAKA

- Hardjono Sastrohamidjojo.(2005). *Kromatografi*. Yogyakarta:Liberty
- Hardjono Sastrohamidjojo dan Harno Dwi Pranowo. (2009). *Sintesis Senyawa Organik*.Jakarta:Erlangga
- Hardjono Sastrohamidjojo.(2001). *Spektroskopi*. Yogyakarta:Liberty
- Hardjono Sastrohamidjojo.(1992).*Spektroskopi Infra Merah*.Yogyakarta:Liberty
- Hart, Harold; Craine, Leslie E.; dan Hart, David J. (2003). *KIMIA ORGANIK, Suatu Kuliah Singkat, Edisi Kesebelas* (diterjemahkan oleh Suminar Setiati Achmadi, Ph.D). Jakarta:Erlangga
- Hegazy, H.S.; Ashour, E.A.; and Ateya, B.G. (2001). Effect of benzotriazole on the corrosion of alpha brass in sulfide polluted salt water. *Journal of Applied Electrochemistry*. **31**. 1261 – 1265.
- Hieronimus Indah Prasetyo.(2009).*Fenol*.Bandung:Institut Teknologi Bnadung
- <http://chem-is-try.org>
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Benzotriazole>
- Katritzky, Alan R.; Nichols, Daniel A.; and Voronkov, Michael V. (2000). *Synthesis and reactions of α -benzotriazolylenamines : stable analogs of α -Chloroenamines*. *ARKIVOC*. **V**. 667 – 683.
- Katritzky, Alan R.; Wu Jing;Wrobel, Leszek; Rachwal, Stanislaw; and Steel, Peter J., (1993). *Novel Conversions of Benzotriazol-1-ylmethil Derivatives*. *Acta Chem. Scand*. 47: 167-175.
- Kemp, William.(1979).*Organic Spectroscopy*.Surrey:The Gresham Press
- Lazarevic, Marija D.; Csanádi, János; and Klisrova, Ljiljana. (1995). Synthesis of New Benzotriazole Derivates. *Bulletin of the Chemists and Technologist of Macedonia*. **14** (1). 19 – 22.
- R.J., Fessenden & J.S., Fessenden. (1999). *Kimia Organik*. Jilid 2. Edisi ke 3. Jakarta : Erlangga.

- Selvi, S. Tamil; Raman, V.; and Rajendran, N. (2003). Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivatives in acidic medium. *Journal of Applied Electrochemistry*. **33**. 1175 – 1182.
- Sykes, Peter. (1989). *Penuntun Mekanisme Reaksi Kimia Organik, Edisi Keenam*. Jakarta : PT.Gramedia
- Tammim, Makin. (2009). Sintesis Senyawa 4-(2'5'-dimetoksi fenil)-3-buten-2-on dan Uji Potensinya Sebagai Tabir Surya. *Skripsi*. Yogyakarta : FMIPA UNY.
- Tri Aris S, dkk.(2009).*Bahan Konstruksi Alat Proses dan Korosi*.Malang:Institut Teknologi Nasional
- Wan, Jun; LV, Peng-Cheng; Tian, Na-na; Zhu, Hai-Liang. (2010). Facile Synthesis of Novel Benzotriazol Derivatives and Their Antibacterial Activities. 122. 597-606.
- Wilkerson, Chavon R. (2003). Benzotriazole-Mediated Synthesis of N-Acylbenzotriazoles and 2H-Azirines. *Thesis*. Florida: University of Florida.

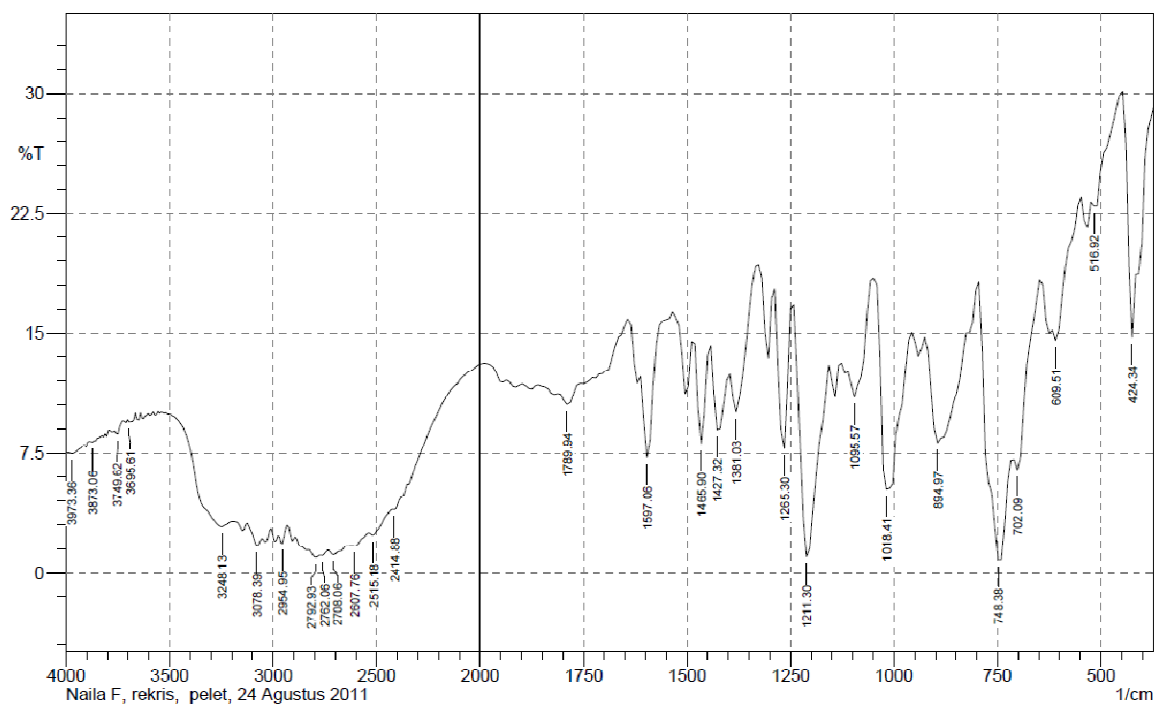
Lampiran 1.

Kromatogram KLT scanner senyawa hasil sintesis.



Lampiran 2.

Spektra spektroskopi infra merah senyawa hasil sintesis.

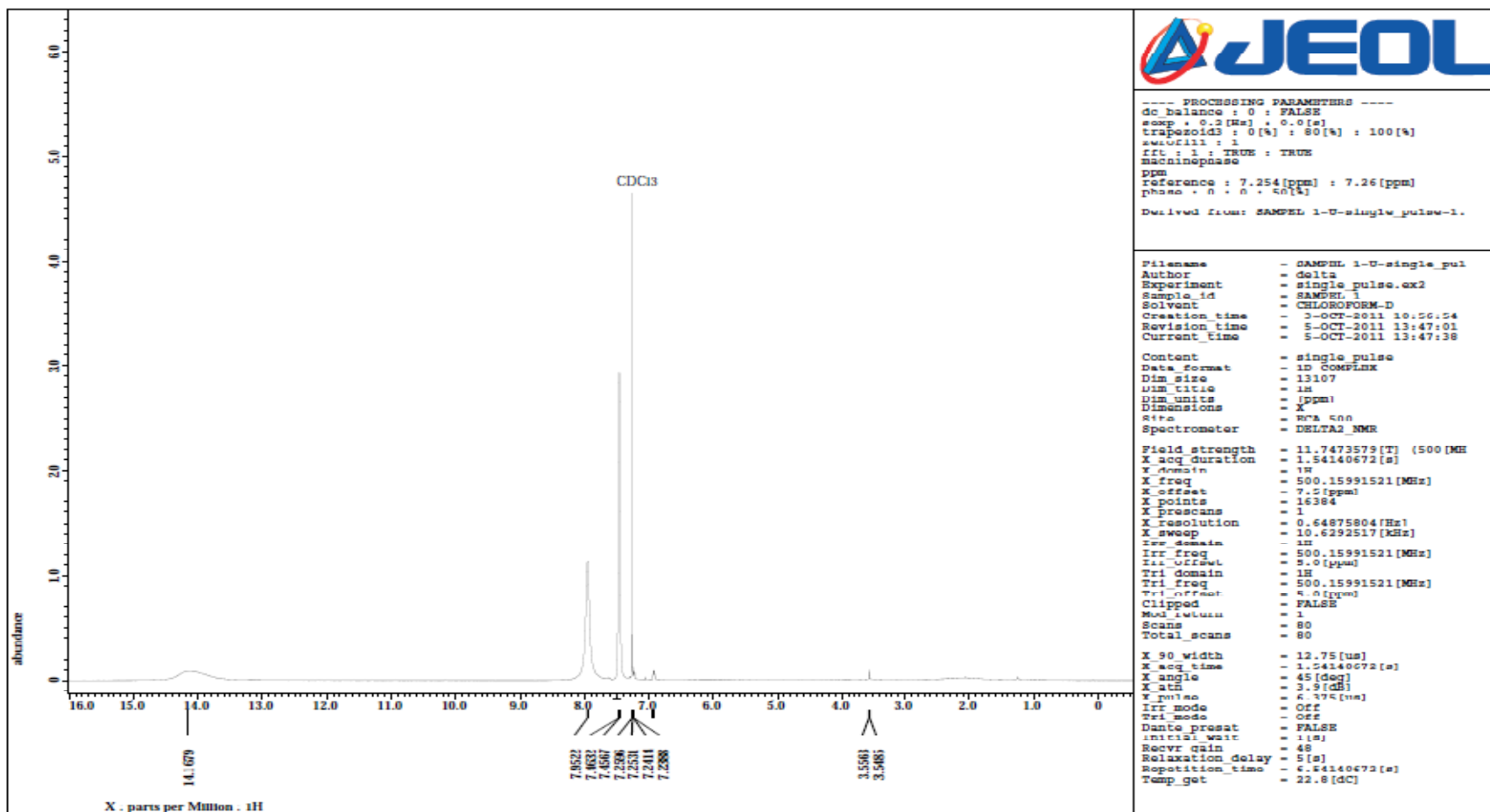


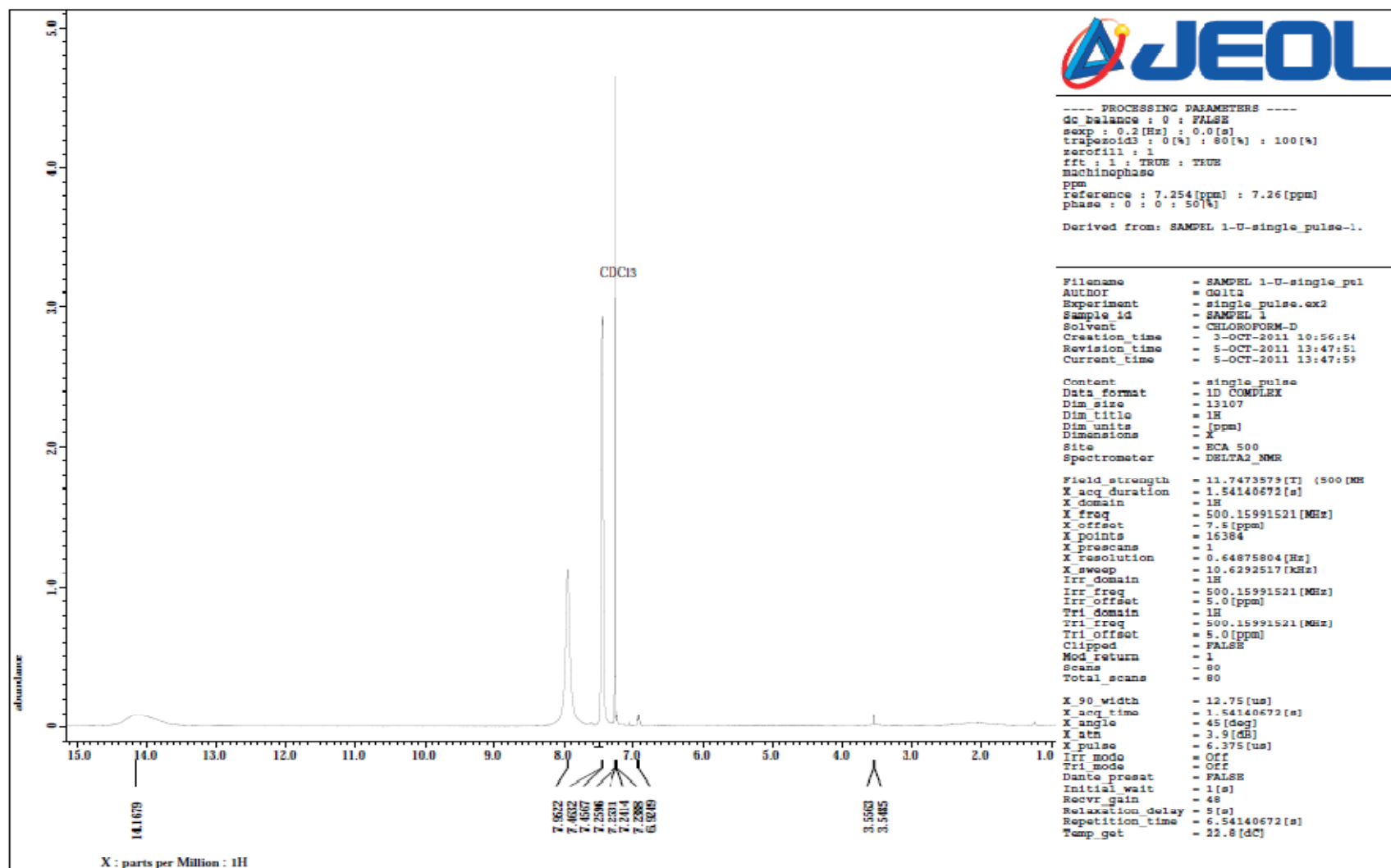
	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	424.34	14.74	17.469	447.49	354.9	56.866	13.942
2	516.92	22.952	0.966	524.64	455.2	40.215	0.413
3	609.51	14.554	5.264	640.37	555.5	63.757	5.468
4	702.09	6.458	2.036	709.8	648.08	56.729	1.427
5	748.38	0.825	10.687	794.67	717.52	109.346	34.787
6	804.97	8.113	6.505	918.12	802.30	109.488	16.697
7	1018.41	5.245	11.73	1041.56	964.41	82.14	20.8
8	1095.57	10.973	4.260	1126.43	1049.20	66.049	5.136
9	1211.3	1.009	14.371	1242.16	1157.29	107.029	36.06
10	1265.3	7.766	9.273	1200.45	1249.07	36.715	7.057
11	1381.03	10.06	4.049	1390.40	1334.74	53.451	4.090
12	1427.32	8.94	4.414	1442.75	1404.18	38.106	3.772
13	1465.9	8.073	5.901	1481.33	1450.47	30.426	3.963
14	1597.06	7.211	8.602	1635.64	1535.34	90.421	10.424
15	1789.94	10.521	1.108	1805.37	1643.35	145.927	4.719
16	2414.88	3.976	0.189	2422.59	1990.54	455.12	0.207
17	2515.18	2.364	0.447	2538.32	2430.31	164.46	2.958
18	2607.76	1.691	0.112	2615.47	2546.04	117.749	1.173
19	2708.06	1.142	0.357	2731.2	2646.34	158.385	5.367
20	2762.06	1.094	0.088	2769.78	2738.92	58.863	0.505
21	2792.93	0.975	0.238	2823.79	2777.5	90.983	2.56
22	2954.95	1.85	0.692	2970.38	2931.8	63.167	2.393
23	3078.39	1.704	0.768	3124.68	3055.24	115.625	4.799
24	3248.13	2.863	1.341	3518.16	3201.83	403.766	15.69
25	3695.61	9.441	0.235	3703.33	3664.75	39.268	0.431
26	3749.62	8.692	0.439	3765.05	3726.47	40.213	0.342
27	3873.06	8.172	0.119	3888.49	3834.49	58.319	0.155
28	3973.36	7.481	0.149	3988.79	3919.35	77.542	0.481

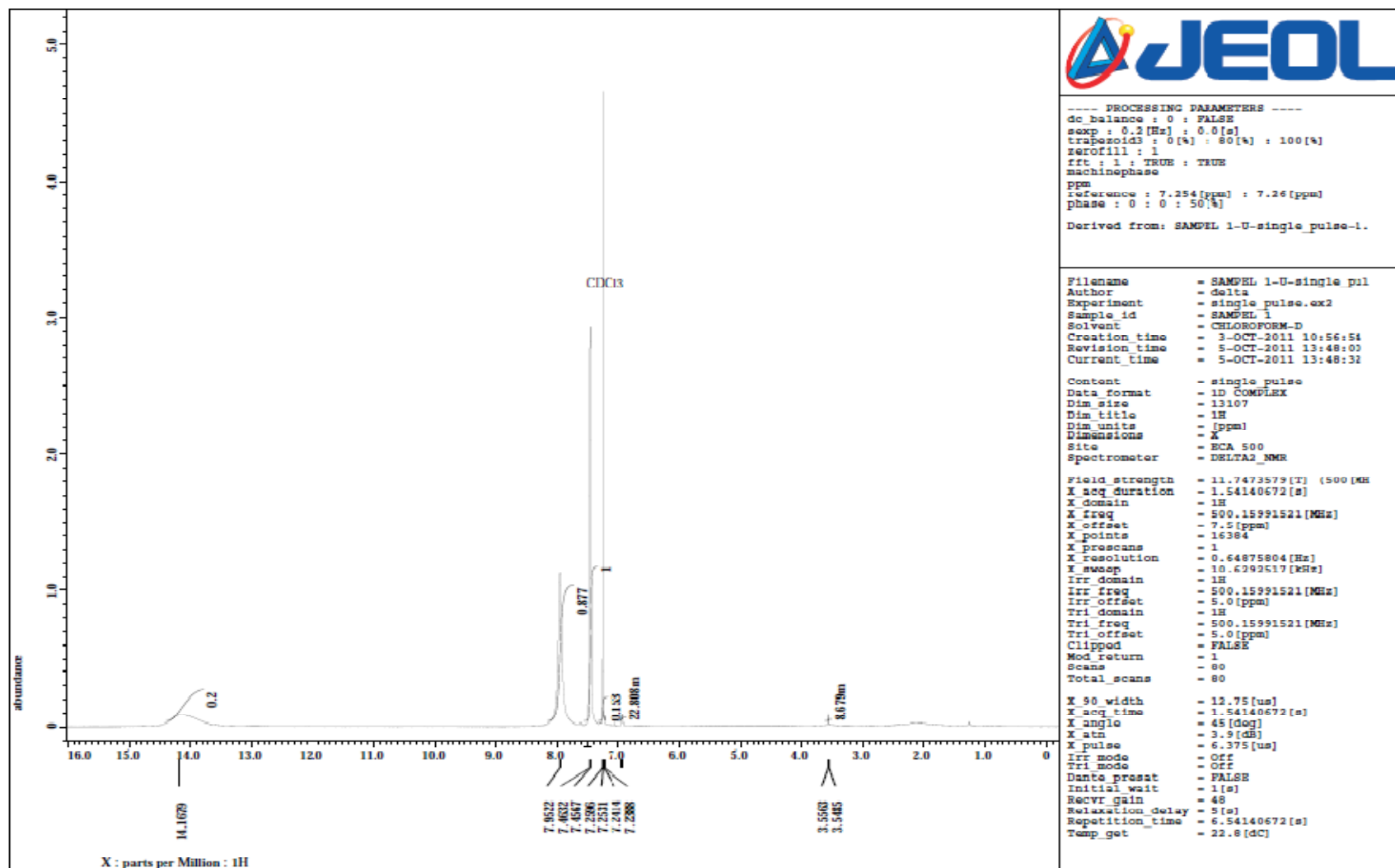
Lampiran 3.

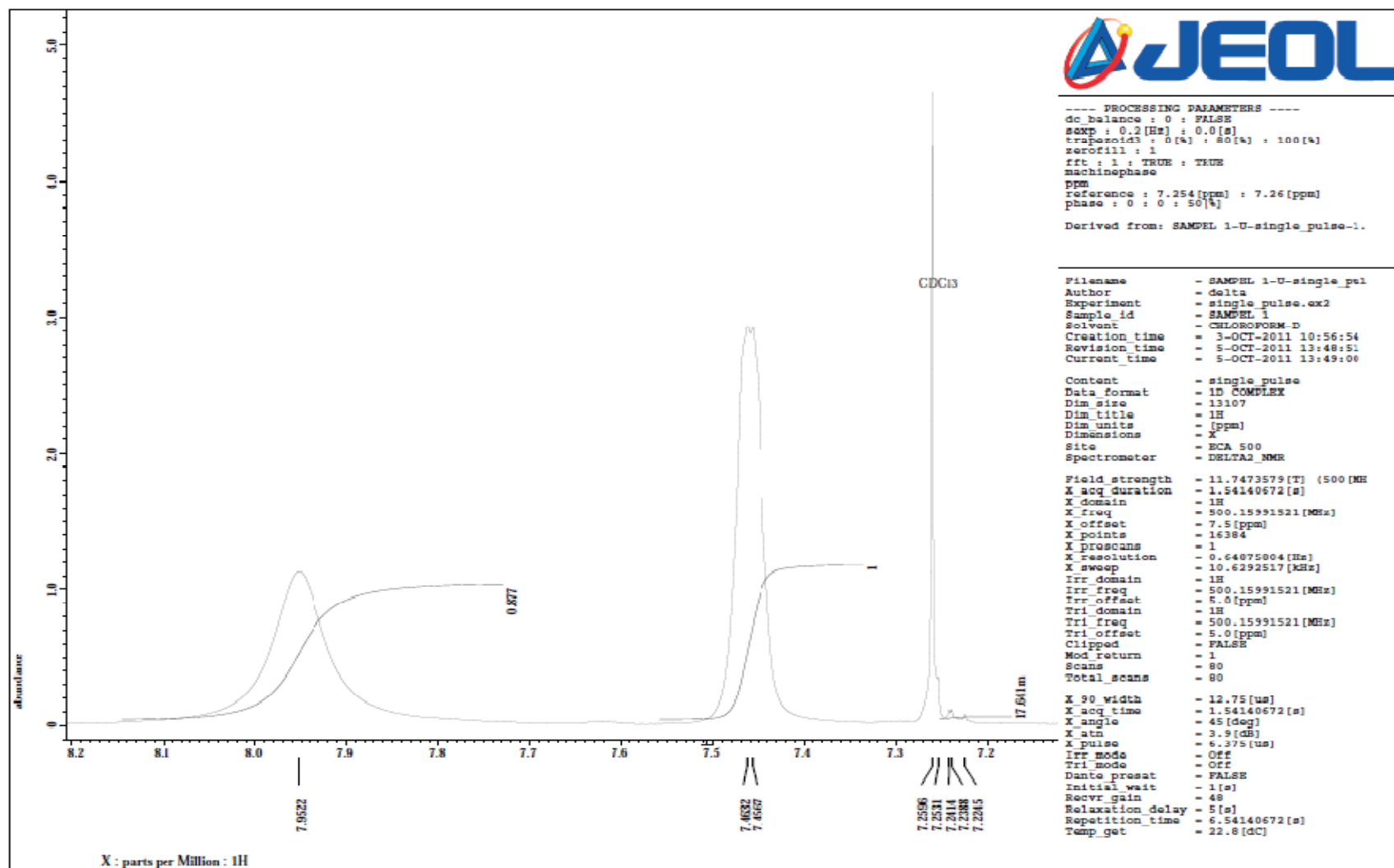
Lampiran 4.

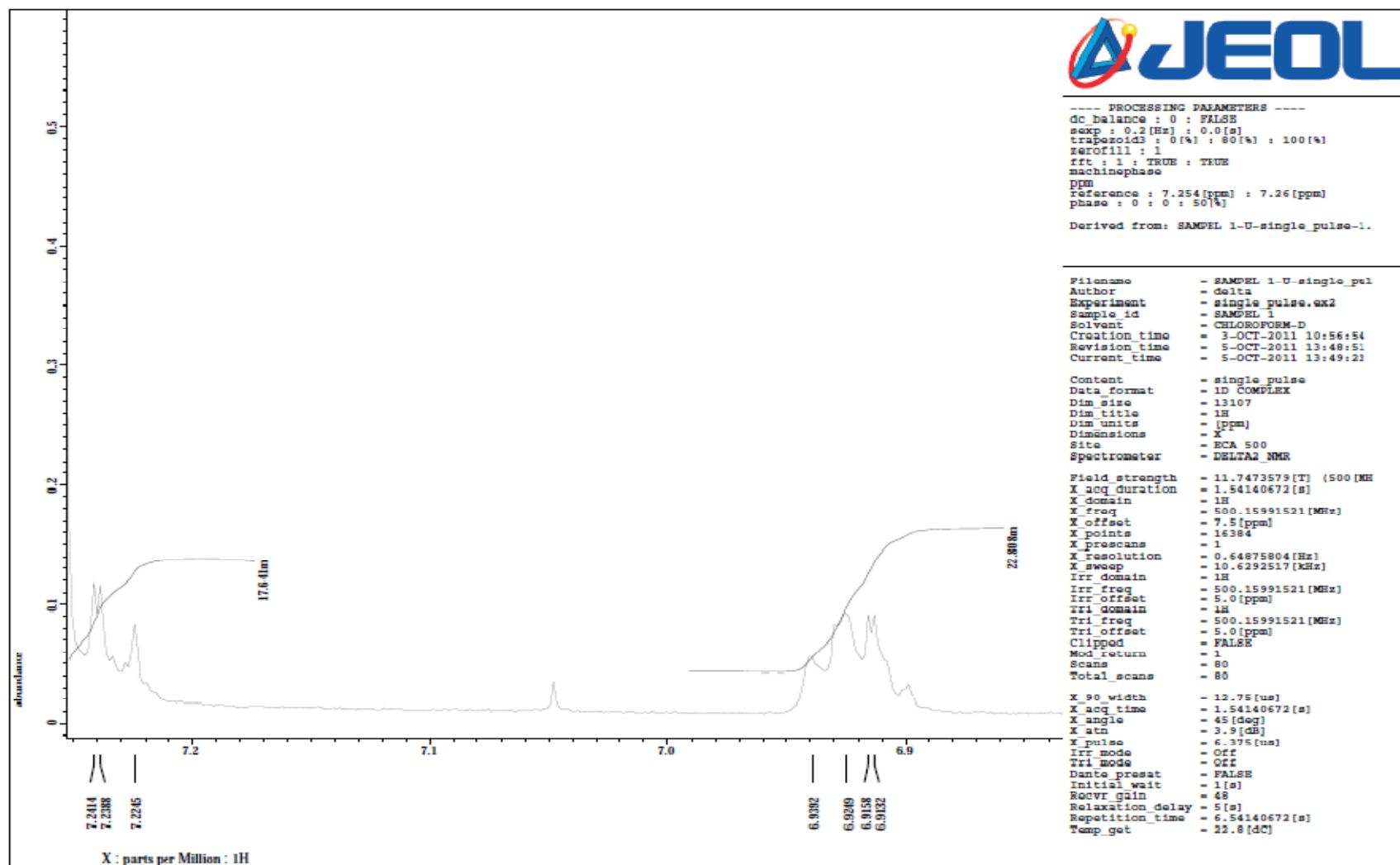
Hasil spektroskopi ^1H -NMR senyawa hasil sintesis.











Lampiran 5.

Perhitungan randemen senyawa hasil sintesis.

$$\text{Randemen} = \frac{\text{Berat Senyawa Hasil Sintesis}}{\text{Berat Senyawa Secara Teoritis}} \times \% \text{ kemurnian TLC Scanner}$$

$$\text{Randemen} = \frac{0,13 \text{ gram}}{0,005 \text{ mol} \times 211 \text{ gr/mol}} \times 99,48\%$$

$$\text{Randemen} = \frac{0,13 \text{ gram}}{1,055 \text{ gram}} \times 99,48\%$$

$$\text{Randemen} = 12,25 \%$$

Lampiran 6

**DIAGRAM ALIR CARA KERJA SINTESIS
SENYAWA 2-FENOLBENZOTRIAZOL**

